HANDBUCH

DER

CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. der Med. u. Phil.; Grofsh. Bad. Geh. Rath; ord. Prof. der Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; Ritter des Grofsh. Bad. Zähringer Löwenordens; ordentl. Mitgl. der kön. Akad. d. Wiss. zu München, d. Gesellsch. f. Naturwissensch. u. Medicin zu Heidelberg, auswärt. Mitglied d. chem. Gesellschaft zu London; d. Gesellsch. f. Naturw. zu Marburg, der naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, d. kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. d. Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. d. Naturf., d. Gioenischen Akad. d. Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chémie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heil-Kunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt u. d. Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. kön. Akad. d. Medic. zu Brüssel, d. k. k. Ges. der Aerzte in Wien, d. Vereins Grofsh. Bad. Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, der Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico-chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. d. Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. physikal. Vereins in Frankfurt, d. rhein. naturf. Gesellsch. in Mainz, d. Apothekervereins im Grofsh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik u. d. pharm. Ges. in Petersburg.

DRITTER BAND.

DUCTILE UNEDLE SCHWERE METALLE UND EDLE METALLE.

FÜNFTE AUFLAGE

mit aus dem Englischen des Dr. Watts übersetzten und eigenen Zusätzen bis auf die neueste Zeit ergänzt von Dr. K. List in Göttingen.

HEIDELBERG.

UNIVERSITÄTS-BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER

1853.

HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

LEOPOLD GMELIN,
Geh. Rath und Professor in Heidelberg.

Dritter Band.

Ductile unedle schwere Metalle und edle Metalle.

Fünfte Auflage
mit aus dem Englischen des Dr. Watts übersetzten und eigenen Zusätzen bis auf die neueste Zeit ergänzt von **Dr. K. List in Göttingen.**

HEIDELBERG.
Universitäts-Buchhandlung von Karl Winter.
1853.

Inhalt

des

dritten Bandes.

II. Unterabtheilung.

Metalle.

(Fortsetzung.)

Capitel XXX. Zink.

Seite

Capitel XXXI. KADMIUM.

Capitel XXXII. Zinn.

Capitel XXXIII. Blei.

Capitel XXXIV. Eisen.

Capitel XXXV. Kobalt.

Capitel XXXVI. Nickel.

Capitel XXXVII. Kupfer.

Capitel XXXVIII. QUECKSILBER.

Capitel XXXIX. SILBER.

Capitel XL. Gold.

Capitel XLI. PLATIN.

Capitel XLII. PALLADIUM.

Capitel XLIII. RHODIUM.

Capitel XLIV. Iridium.

Capitel XLV. Ruthenium.

Capitel XLVI. Osmium.

Berichtigung.

Auf Seite 785 ist der Analyse des kohlensauren Dipalladosamin folgende Zusammenstellung zu geben:

			H. Müller.
2N	28	23,9	
6H	6	5,2	
Pd	53,3	45,4	46,0
O	8	6,8	
CO^2	22	18,75	17,8
	117,3	100,00	

DREISSIGSTES CAPITFL.

ZINK.

BERGMAN de mineris Zinci. *Opusc.* 2, 209.
DE LASONNE *Crell chem. Journ.* 3, 165 u. 5, 59.
A. VOGEL. *Schw.* 11, 408.
SCHINDLER. *Mag. Pharm.* 31, 167; 36, 43.
WACKENRODER. *Ann. Pharm.* 10, 63; 11, 151; 42, 348. — *N. Br. Arch.* 16, 133.
KANE. *Ann. Chim. Phys.* 72, 290.

Spiauter, Zinc, Zincum.

Geschichte. Der Galmei, *Cadmia*, nicht das reine Metall, war schon den alten Griechen, als zur Bereitung des Messings dienend, bekannt. PARACELSUS erwähnte zuerst des Zinks, welches, schon seit längerer Zeit aus dem Morgenlande zu uns gebracht, erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa dargestellt wird.

Vorkommen. Als Zinkoxyd; als kohlensaures Zinkoxyd; als Schwefelzink; als schwefelsaures Zinkoxyd; als Alaunerde-Zinkoxyd; als kieselsaures Zinkoxyd; als Eisenoxyd-Zinkoxyd und als kohlensaures Kupferoxyd-Zinkoxyd.

Darstellung. 1. Man erhitzt natürliches kohlensaures oder kieselsaures Zinkoxyd, durch vorhergehendes Rösten von Kohlensäure und Wasser befreit, oder Zinkoxyd, welches durch längeres Rösten des Schwefelzinks erhalten worden ist, oder Zinkoxyd, welches sich beim Schmelzen anderer Erze im obern Theil des Schachtofens sublimirt hat, mit ungefähr $^1/_8$ Kohlenpulver gemengt, in thönernen oder eisernen Retorten oder retortenartigen Gefäfsen bis zum schwachen Weifsglühen, wo das reducirte und verdampfende Zink sich im kälteren Theil des Apparats verdichtet. — In Schlesien erhitzt man das Gemenge von Zinkoxyd und Kohle oder Kooke in 3 Fufs langen, $1^1/_2$ Fufs hohen Muffeln, von welchen 6 (je 3 neben einander) in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen. Das sich entwickelnde Gemenge von Kohlenoxydgas und Zinkdampf geht aus dem obern vordern Theile der Muffel durch einen knieförmigen erst horizontalen, dann nach unten gerichteten Canal, aus dessen unterer Oeffnung das verdichtete Zink herabtröpfelt. Mit dem Kohlenoxydgase entweicht ein Theil des Zinkdampfes nebst Kadmiumdampf unverdichtet, und verbrennt an der Luft zu den *schlesischen Zinkblumen*. — Im Lüttichschen dienen thönerne Röhren, in einer Reihe neben einander gelagert. Das sich in ihrem vordern [2] Ende verdichtende Zink wird in flussigem Zustande von Zeit zu Zeit herausgekratzt. — In England befinden sich mehrere, im Kreise gestellte gusseiserne Tiegel in einem gemeinschaftlichen Ofen. Durch ihren Boden geht ein oben und unten offnes Rohr. Nachdem sie so weit mit dem Gemenge gefüllt sind, dass die obere Mündung des Rohrs noch frei bleibt, werden sie mit einem Deckel gut verschlossen und erhitzt. Das Zink tröpfelt aus dem Theile des Rohrs, welches aus dem Boden des Tiegels nach unten

hervorragt, herab. Dieses ist eine *Destillation per descensum*. — 2. Bei Goslar wird das Zink gelegentlich beim Ausschmelzen zinkischer Bleierze erhalten; hier verdichten sich die Zinkdämpfe oberhalb des Schmelzraums, und fliefsen auf einem schiefen Steine, dem *Zinkstuhl*, aus dem Schachtofen ab. — Das gewonnene Zink wird in eisernen Kesseln geschmolzen und in Tafeln gegossen. — ⌈3. Zinkblende wird mit Kochsalz im Oxydationsfeuer geröstet; das entstandene schwefelsaure Natron, Chlor-Eisen und -Zink mit Wasser ausgelaugt; nach der Ausscheidung des schwefelsauren Natrons werden die Metalloxyde durch Kalk ausgefällt und darauf nach (1) behandelt. Swindels (*Chem. gaz.* 1851, 420). L.⌉

Das käufliche Zink kann Kohle, Schwefel, Mangan, Arsen, Antimon, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer halten. Auch Uran wird genannt, doch wurde vielleicht Kupfer dafür angesehen. Die Kohle ist nach Wackenroder in Gestalt von Kohlensplittern darin enthalten, nach Gren, Berzelius und Schindler als Kohlenstoffzink. — Ostindisches Zink hält nur 0,43 Proc. Blei und 0,24 Proc. Eisen. Bonnet. — Schlesisches hält viel Kadmium, aufserdem Kohle, Blei, Eisen und sehr wenig Kupfer. Wackenroder, Jansen. — Zinn fanden Houton-Labillardière und G. Barruel (*Compt. rend.* 14, 724; auch (*J. pr. Chem.* 26, 383) in mehreren Zinksorten. — 3 Sorten österreichischen Zinks lieferten Wittstein (*Repert.* 55, 193) die Resultate a, b, c; unter d analysirte Jacquelain (*Compt. rend.* 14, 636; auch *J. pr. Chem.* 26, 298) ein käufliches Zink aus nicht genannter Quelle.

	a	b	c	d
Zn	96,27	99,05	98,76	99,170
Pb	3,33	0,27	0,91	0,685
Cd	0,30	0,23	0,16	
Fe	0,10	Spur	0,17	0,142
C	.	.	.	0,003
	100,00	99,55	100,00	100,000

Beim Auflösen des käuflichen Zinks in verdünnter Schwefelsäure bleibt ein schwarzes Pulver. Dieses beträgt beim schlesischen Zink 2 Procent, und besteht aus Schwefelblei und Kohlensplittern. Wackenroder. — A. Vogel fand in diesem schwarzen Pulver Kohle, Schwefel, Blei und Eisen; Jacquelain fand Kohle, Blei und Eisen; denselben Rückstand, nur ärmer an Blei, erhielt er bei der Destillation des Zinks in einem Strom von Wasserstoffgas. — G. Barruel erhielt durch Reduction des beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure bleibenden Pulvers im Kohlentiegel eine Legirung, welche 58,6 Proc. Zinn, 34,5 Blei, 5,5 Schwefel und Spuren von Eisen und Mangan enthielt.

Reinigung. 1. Man destillirt das Zink 1- oder 2-mal in einer irdenen Retorte (deren Hals sich leicht durch sublimirtes Zink verstopft) oder in einem irdenen oder eisernen Tiegel, in dessen Boden eine oben und unten offene, bis in den obern Theil desselben ragende, Röhre eingekittet ist, während der Tiegel von oben gut verschlossen ist. — Wittstein (*Repert.* 61, 220) bringt in eine nicht beschlagene hessische Retorte, welche 24 bis 30 Unzen Wasser fasst, 4 Pfund verkleinertes Zink, erhitzt sie allmälig im mit einem 6 Fufs hohen Dom versehenen Windofen, und kratzt, sobald nach 1 bis 1½ Stunde die Destillation beginnt, mittelst eines gekrümmten Eisendrahts das im Retortenhalse verdichtete, noch flussige Zink in eine darunter stehende, mit Wasser gefüllte Schale. Bei nicht fleifsigem Auskratzen verstopft sich der Hals mit festem Zink; ist der Hals zu kurz, so verbrennt Zink. So erhält man 3¼ Pfund destillirtes Zink, noch Kadmium haltend; in der Retorte [3] bleibt ein grüngelbes Pulver. — Jacquelain (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 199) destillirt das Zink in einem Strom Wasserstoffgas. Er entwickelt dieses in einer Woulfe'schen Flasche, aus gereinigter Schwefelsäure, Zink und Wasser, leitet es zuerst durch Kalilauge, dann durch 2 Chlorcalciumröhren, dann in eine glühende Porcellanröhre, welche längliche Schüsseln oder Schiffchen von Porcellan mit Zink enthält, und aus dieser durch

eine knieförmige Röhre in Vitriolöl. Das Zink setzt sich im kältern Theil der Porcellanröhre an. (Eben so lässt sich Antimon und Kadmium destilliren.) — Die Destillation bewirkt jedoch keine vollständige Reinigung, besonders nicht von den flüchtigeren Metallen, wie Kadmium und Blei, und nach BERZELIUS und DULONG (*Ann. Chim. Phys.* 15, 388) enthält das destillirte Zink dieselben Unreinigkeiten wie zuvor.

2. Man rührt unter schmelzendes Zink wiederholt mittelst eines Holzstabes Schwefel oder mit Fett gemengten Schwefel, welcher die fremdartigen Metalle vorzugsweise in Schwefelmetalle verwandelt. Je fleifsiger man umruhrt, desto besser wird das Zink gereinigt, doch lässt es sich auf diese Weise nicht von allem Eisen und Blei befreien. BONNET, SCHWAKE (*Ann. Pharm.* 9, 184).

3. Man giefst geschmolzenes käufliches Zink sehr heifs in einen hoch mit Wasser gefüllten Eimer, um es möglichst fein zu granuliren, schichtet 1 Th. dieses gekörnten Zinks mit 1/4 Th. Salpeter in einem Tiegel, so dass sich zu oberst und zu unterst etwas überschüssiger Salpeter befindet, und erhitzt im Ofen bis lebhafte Entzündung eingetreten ist, worauf man den Tiegel herausnimmt, die Schlacke abhebt und das Zink ausgiefst. Dasselbe ist frei von Arsen und Eisen. MEILLET ((*J. Pharm.* 27, 625).

4. Um völlig reines Zink zu erhalten, hat man völlig gereinigtes Zinkoxyd mit Kienrufs (oder Kohle) in einer Retorte zu destilliren und es von der etwa beigemischten Kohle durch nochmalige Destillation zu befreien. Doch bietet diese Destillation im Kleinen viele Schwierigkeiten dar.

Prüfung. Das sich beim Auflösen in verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelnde Wasserstoffgas, durch Lösungen von Blei-, Silber- oder Gold-Salzen geleitet, darf keine Fällungen bewirken; diese würden auf Schwefel- oder Arsen-Gehalt deuten; es darf keine Arsenflecken geben und, durch eine glühende Röhre geleitet, kein Arsen absetzen, vgl. (II, 682); rauchende Salpetersäure, durch welche das Gas geleitet wurde, muss auf dem Wasserbade völlig verdunsten; Schwefel, Arsen oder Antimon würden als Säuren zurückbleiben. — Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure darf kein Rückstand bleiben. Die erhaltene schwefelsaure Lösung, mit Schwefelsäure übersättigt, darf mit Hydrothiongas keinen Niederschlag geben (Kadmium, Kupfer, Zinn). Zink, in dieselbe gebracht, darf daraus kein Metall niederschlagen (Kadmium, Zinn, Kupfer). Der Niederschlag, welchen in der schwefelsauren Lösung Kali erzeugt, muss sich in einem Ueberschuss desselben vollständig wieder lösen (Eisenoxyd, Kupferoxyd und Kadmiumoxyd würden zurückbleiben). Die Lösung des Zinks in Salpetersalzsäure darf salzsauren Baryt nicht fällen, muss also frei von Schwefelsäure sein.

Eigenschaften. Krystallisirt in langen regelmäfsig 6seitigen Säulen. NÖGGERATH (*Pogg.* 39, 324). Nach früheren Angaben in 4seitigen Säulen und Nadeln; Zink, welches 3 bis 4 Proc. Eisen enthielt, fanden LAURENT u. HOLMS (*Ann. Chim. Phys.* 60, 333) in den Rissen der irdenen Röhren, worin es destillirt wurde, in rhombischen Säulen angeschossen. [Zink, nach JACQUELAIN durch Destillation im Wasserstoffstrom erhalten, krystallisirt in wohlausgebildeten Pentagonaldodekaedern und ist mithin dimorph. NIKLÈS (*N. Ann. Chim. Phys.* 22, 37). W.] — [Nach ROSE sind die von NIKLÈS für Pentagonaldodekaeder gehaltenen Körper Aggregate vieler kleiner Krystallindividuen, welche den beim Schmelzen des Buntbleierzes vor dem Löthrohr entstehenden Polyedern analog sind. (*Berl. acad. Ber.* 1852, 26.) L.] — Von grofsblättrigem Gefüge. Mittelmäfsig hart, lässt sich schwierig feilen, gibt, nach dem Schmelzen gebogen, ein schwächeres Geräusch, als das Zinn. Zerspringt bei zu heftigen Hammerschlägen nach der Richtung der Blätterdurchgänge; lässt sich durch behutsamen [4] Druck, wobei es sein krystallisches Gefüge verliert, völlig ductil machen, und dann in dünne Platten und in Draht ausdehnen. Zeigt nach HOBSON u. SYLVESTER (*Gilb.* 24, 404) die gröfste Streck- und Dehnbarkeit bei 100 bis 150°, ist dagegen bei 205° so spröde, dass man es in einem Mörser zu Pulver stofsen kann. Daher wird das in Tafelform gegossene Zink, in einer kochenden Salzlösung erhitzt, in

das Walzwerk gebracht, um Zinkblech zu erhalten. Will man es dagegen pulvern, so giefst man es geschmolzen in einen stark erwärmten Tiegel, und reibt die flüssige Masse mit einer eisernen Keule bis zum Erstarren stark durch einander. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 34, 85). — Spec. Gew. des nach dem Schmelzen erstarrten käuflichen 6,861 BRISSON, des gereinigten 6,9154 KARSTEN; des gewalzten käuflichen 7,1908 BRISSON. Das Zink ist bläulich grauweifs, stark glänzend. Es schmilzt nach BLACK bei 260°, nach MORVEAU bei 374°, nach DANIELL bei 412°, und siedet in der Weifsglühhitze. Beim Erstarren nach dem Schmelzen zieht es sich stark zusammen. MARX.

Atomgewicht. 32,26 BERZELIUS; 33,09 JACQUELAIN.

Verbindungen des Zinks.

Zink und Sauerstoff.

A. *Zinksuboxyd?*

Das Zink überzieht sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft mit einer dünnen grauen Haut, welche die weitere Oxydation des darunter liegenden Metalls abhält; eben schmelzendes Zink oxydirt sich noch schneller zu einem grauen Pulver, welches jedoch bald zu weifsem Oxyd wird. — BERZELIUS sieht diese graue Materie als ein Suboxyd an, PROUST, DAVY und A. VOGEL als ein Gemeng von Metall und Oxyd.

B. *Zinkoxyd.* ZnO.

Das *Rothzinkerz* ist ein Gemeng von 88 Th. Zinkoxyd und 12 Manganoxydoxydul. [WHITNEY untersuchte Rothzinkerz von der Franklinhütte, welches nur Spuren von Mangan enthielt (*Pogg.* 71, 169). L.]

Bildung. 1. Zink, bis zum Glühen an der Luft erhitzt, verbrennt mit blendender, bläulicher und grünlicher Flamme zu Zinkoxyd, welches theils im Tiegel bleibt, theils sich erhebt, und dann in grofsen Flocken niederfällt; *Zinkblumen, Flores Zinci, Lana philosophica, Nihilum album.* Wenn es einmal brennt, so fährt es auch nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Feuer zu brennen fort, bis es völlig in Oxyd verwandelt ist, wenn man beständig umrührt und das gebildete Oxyd beseitigt. SEMENTINI. Nur gerade bis zum Schmelzen erhitztes Zink verwandelt sich an der Luft allmälig erst in Suboxyd, dann in Oxyd. — 2. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Zink in trockner Luft blank. Bei Gegenwart von Wasser bildet es Oxydhydrat, und, wenn zugleich Kohlensäure vorhanden ist, gewässertes basisch-kohlensaures Oxyd. Befindet sich das Zink unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, welche von Kohlensäure befreite Luft enthält, so wird es bethauet, und läuft durch Bildung von Oxydhydrat weifsgrau an. Befindet sich jedoch unter derselben Glocke, aber nicht in Berührung mit dem Zink, ein Stück angelaufenen Bleies, so setzen sich blofs [5] auf dieses Wassertropfen ab, nicht auf das Zink, welches daher blank bleibt. Unter Wasser, welches mit Kohlensäure-freier Luft in Berührung ist, bedeckt sich das Zink mit Oxydhydrat, 7 Proc. Wasser haltend. Ist das Zink feuchter Luft dargeboten, welche Kohlensäure hält, z. B. der freien Luft, so überzieht es sich mit gewässertem basisch-kohlensauren Zinkoxyd. Dasselbe Salz bildet sich, wenn das Zink unter Wasser der Luft ausgesetzt wird. v. BONSDORFF *Pogg.* 42, 325). — Wird Zink unter Wasser, welches $^1/_{300}$ Kalihydrat hält, der Luft dargeboten, so wird es grau und bildet dann weifse glänzende Blättchen von kohlensaurem Zinkoxyd; das Wasser hält kein Zink gelöst. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 14, 107). — Es mögen hier noch folgende merkwürdige Beobachtungen BONSDORFFS

Platz finden: Jedesmal, wenn sich unter einer lufthaltenden mit Wasser gesperrten Glocke 2 Metalle, welche sich nicht berühren, befinden, so wird blofs das oxydirbarere bethauet, und in Folge dessen oxydirt. z. B. Arsen oder Blei, neben Kupfer oder Silber in der feuchten Luft befindlich. (Ist Kupfer oder Silber allein in der Glocke, so wird es bethauet.) Umgekehrt verhält es sich, wenn sich die Metalle berühren. Ist Kupfer mit Zink in Berührung, so wird blofs das Kupfer bethauet, ist es mit Silber in Berührung, blofs das Silber. — 3. Sas Zink zersetzt nicht das reine Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, aber in der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkali's. — Mit ausgekochtem Wasser, z. B. in eine Glasröhre eingeschmolzen, bleibt das Zink Jahre lang blank. Bonsdorff, Boutigny (*Ann. d'Hyg. publ.* 17, 290). Selbst beim Kochen zersetzt es nicht das reine Wasser; und selbst mit Kupfer in Berührung zersetzt es nicht merklich das reine, nur das salzhaltige Wasser. J. Davy (*N. Edinb. Phil. J.* 17, 47). — Leitet man Wasserdampf über schwach glühendes Zink, so setzen sich unter Wasserstoffgasentwicklung kleine Krystalle von Zinkoxyd auf das Metall; glüht dasselbe stark, so sublimirt sich das Oxyd in kleinen glänzenden Krystallen an die Röhre. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 350). Man erhält bei schwachem Glühen des Zinks das Zinkoxyd theils in amorphen Kügelchen, theils in durchsichtigen rhombischen Blättchen. Haldat (*Ann. Chim. Phys.* 46, 72). — Alle Säuren, welche ihren Sauerstoff fester halten, auch schwache, entwickeln mit Wasser und Zink Wasserstoffgas. Je reiner das Zink, desto langsamer löst es sich in verdünnten Säuren, aufser wenn es mit Platin oder einem andern elektronegativen Metalle in Berührung ist (I, 320, Mitte). — In wässrigen Alkalien erfolgt die Wasserzersetzung langsamer, als in wässrigen Säuren. — 4. Das glühende Zink verwandelt kohlensaures Gas in Kohlenoxydgas, und gibt mit Phosphorsäure ein Gemenge von Phosphorzink und phosphorsaurem Zinkoxyd. Auf nassem Wege zersetzt es die schweflige Säure, die concentrirte Schwefelsäure (beim Erwärmen), die Selen-, Chlor-, Salpeter-, Molybdän- und Arsen-Säure. Es entzieht auf nassem Wege den in Säuren gelösten Oxyden des Arsens, Antimons, Tellurs, Wismuths, Kadmiums, Zinns, Blei's, Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Golds, Platins, Palladiums, Rhodiums, Iridiums und Osmiums allen Sauerstoff, und fällt sie metallisch, während es sich als Oxyd löst; und den in Säuren gelösten oder vertheilten höheren Oxyden des Titans, Scheels, Molybdäns, Chroms, Vanads, Urans, Mangans und Eisens entzieht es einen Theil ihres Sauerstoffs.

Darstellung. 1. Man erhitzt Zink in einem schief im Ofen liegenden geräumigen Tiegel bis zum Verbrennen, erneuert öfters seine Oberfläche, holt von Zeit zu Zeit das sich wollig [6] ansetzende Oxyd aus dem Tiegel heraus, und befreit es durch Zerreiben in Wasser und Schlämmen von den beigemengten Zinkkörnern. — So erhält man die eigentlichen *Flores Zinci*, welche, wenn sie aus käuflichem Zink bereitet wurden, das Oxyd der dasselbe verunreinigenden Metalle beigemengt enthalten. Daher empfiehlt Wittstein das durch Destillation gereinigte Zink. — 2. Man stellt zuerst schwefelsaures Zinkoxyd (oder ein anderes lösliches Zinksalz) in reinem Zustande dar, fällt hieraus durch kohlensaures Alkali kohlensaures Zinkoxyd und glüht dieses nach völligem Auswaschen und Trocknen. Dieses Verfahren gibt das auf nassem Wege dargestellte Zinkoxyd, *Zincum oxydatum via humida paratum*. — a. *Darstellung des reinen schwefelsauren Zinkoxyds.* Hierzu lässt sich der käufliche Zinkvitriol, weil er schwefelsaure Bittererde zu enthalten pflegt, nicht anwenden, sondern es dient hierzu das durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Salz. Da das englische Vitriolöl öfters Kalk und das rauchende Alaunerde hält, so ist hierzu das rectificirte vorzuziehen. Die Lösung kann enthalten: Arsen, Kadmium, Zinn, Blei (höchstens eine Spur, weil das schwefelsaure Bleioxyd fast unlöslich ist), Kupfer, Mangan,

Eisen; Nickel und Kobalt. Die Menge des gelösten Eisens beträgt nach Wackenroder weniger, wenn man die verdünnte Schwefelsäure in der Kälte einwirken lässt. Indem man die Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds so lange mit freier Schwefelsäure versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Hydrothionwasser keinen weifsen Niederschlag (von Schwefelzink) mehr erzeugt, sie hierauf mit Hydrothiongas sättigt und in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinstellt, werden Arsen, Kadmium, Zinn, Blei und Kupfer als Schwefelmetalle völlig gefällt. Man decanthirt und filtrirt ohne Auswaschen, damit sich von den gefällten Metallen nichts wieder löse, und entfernt das überschüssige Hydrothion durch Aufkochen der Flüssigkeit. — Hat man die verdünnte Schwefelsäure in einem offenen Gefäfse ohne Erwärmung auf überschüssiges gekörntes Zink einige Wochen lang einwirken lassen, bis sich auch beim Bewegen kein Gas mehr entwickelt, so sind die genannten durch Hydrothion fällbaren Metalle durch das überschüssige Zink metallisch ausgeschieden, so dass in der mit überschüssiger Säure versetzten Lösung Hydrothion keinen oder nur einen sehr geringen Niederschlag erzeugt, und daher oft die Behandlung mit Hydrothion erspart werden kann. — Auch, indem man die Lösung des schwefelsauren Zinks längere Zeit mit Zink kalt oder warm hinstellt, oder längere Zeit kocht, werden Kadmium, Zinn, Blei und Kupfer metallisch gefällt, Dulk (*Berl. Jahrb.* 24, 2, 74), Horst (*Br. Arch.* 7, 75), Wackenroder, doch ist es immer nöthig, eine Probe der so gereinigten Flüssigkeit, mit Schwefelsäure übersättigt, mit Hydrothiongas zu sättigen, und in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinzustellen; wenn hier ein Niederschlag entsteht, so ist die sämmtliche Flüssigkeit mit Hydrothion zu behandeln.

Es bleibt nur noch das etwa vorhandene Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan zu entfernen. Beabsichtigt man die Darstellung reinen Zinkvitriols, so befreit man denselben zuerst durch Abdampfen und Erkälten und Abgiefsen der Mutterlauge von den Krystallen von einem Theil dieser Metalle, so wie von der überschüssigen Säure. Hierauf löst man die Krystalle wieder in Wasser, schlägt aus $^1/_{10}$ der Lösung durch kohlensaures Natron kohlensaures Zinkoxyd nieder, vertheilt dieses nach gutem Auswaschen in der übrigen Lösung, und leitet unter fleifsigem Schütteln Chlorgas hindurch, bis ein grofser Theil des kohlensauren Zinkoxyds gelöst ist, und das übrige vom gefällten Eisenoxyd und Mangan-, Kobalt- und Nickel-Hyperoxyd eine bräunliche Farbe angenommen hat. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit unter öfterem Schütteln in der Wärme filtrirt man, versetzt mit wenig Schwefelsäure, weil basisches Salz gebildet wurde, dampft zum Krystallisiren ab, und befreit [7] die Krystalle durch Umkrystallisiren vom anhängenden salzsauren Zinkoxyd. — Folgende Weisen erfüllen denselben Zweck: Veltmann (*Berl. Jahrb.* 29, 1, 59) versetzt die Zinkvitriollösung mit Chlorwasser (welches jedoch grofse Gefäfse erforderlich macht), und fügt Zinkoxyd hinzu. Schindler (*Mag. Pharm.* 26, 74) sättigt die verdünnte Lösung mit Chlor (die concentrirte absorbirt zu wenig), und digerirt sie dann mit Zinkoxyd. — Bonnet (*Ann. Pharm.* 9, 165) leitet durch das aus einem Theil der Lösung gefällte und gewaschene kohlensaure Zinkoxyd nach dem Vertheilen in Wasser Chlorgas, und mischt das so erhaltene Chlorzinkoxyd zur übrigen Lösung. — Will man dagegen blofs reines Zinkoxyd aus der Lösung gewinnen, so versetzt man dieselbe nach Greve (*Br. Arch.* 22, 40) und Wackenroder mit so viel kohlensaurem Natron, dass ein starker Niederschlag entsteht, leitet Chlorgas unter Schütteln durch, bis der Niederschlag zum gröfsern Theil gelöst ist, und filtrirt. — Oder man fügt zu der Lösung Chlornatron, dann nach 24 Stunden behutsam kohlensaures Natron, bis der Niederschlag rein weifs zu werden beginnt. Jansen (*Mag. Pharm.* 26, 74), Herberger (*Repert.* 48, 382), Frederking (*Repert.* 56, 72). Das Chlornatron muss aus kohlensaurem Natron und Chlorgas dargestellt werden, nicht aus kohlensaurem Natron und Chlorkalk, weil es sonst Kalk enthalten kann. — Hermann (*Schw.* 46, 249) versetzt die Lösung mit Chlorkalk, welcher überschüssigen Kalk hält, dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab, befreit die Krystalle von der Mutterlauge, welche noch Kobalt und Nickel enthalten kann, löst sie in möglichst wenig kaltem Wasser, und filtrirt vom Gyps ab. — Auf diese Weise kann das Zinkoxyd Kalk- und Bittererde-haltig werden, weil der Gyps nicht völlig geschieden wird, und der zur Darstellung des Chlorkalks angewandte Kalk häufig Bittererde hält. Greve, Veltmann, Wackenroder.

Aufserdem gibt es noch einige Methoden, welche vorzüglich die Abscheidung des Eisens bezwecken: Man setzt die mit kohlensaurem Zinkoxyd gemengte Lösung mehrere Monate lang der Luft aus, bis sie eisenfrei ist. MARTIUS (*Repert.* 41, 203), CLAMOR-MARQUART (*Ann. Pharm.* 7, 20). — Man kocht die Lösung mit Zinkoxyd. GEIGER. Da das Eisen nur in dem Verhältniss niederfällt, als es durch den Sauerstoff der Luft aus Oxydul in Oxyd übergeht, so würde langes Erhitzen nöthig sein, wobei sich basisch-schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt. WACKENRODER. — Man kocht die Lösung von 16 Th. Zinkvitriol mit 1 Th. Salpetersäure bis zur dicklichen Masse ein, nimmt wieder in Wasser auf, kocht mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. reinem Zinkoxyd, und filtrirt. TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1823, 1). Die Oxydation des Eisens ist nicht leicht vollständig; das Filtrat hält basisch-schwefelsaures Zinkoxyd, welches durch etwas Schwefelsäure in einfach-saures zu verwandeln ist. SCHINDLER. — Man erhitzt 9 Th. krystallisirten Zinkvitriol mit 1 Th. Salpeter im Tiegel zuerst gelinde, dann nach Verjagung des Krystallwassers bis zum starken Glühen, bis eine Probe, in Wasser gelöst, ein eisenfreies Filtrat liefert, löst dann in Wasser und filtrirt. BUCHOLZ, *Pharm. Boruss.* — ARTUS (*J. pr. Chem.* 26, 508) mengt 50 Th. feingepulverten Zinkvitriol mit 1 Th. Salpeter aufs innigste, erhitzt im Tiegel unter Umrühren mit einem Porcellanstab, bis die Masse trocken ist, und dann noch etwas stärker, löst in heifsem Wasser, filtrirt vom Eisenoxyd ab, und entzieht dem Filtrat durch kurzes Kochen mit gereinigter Kohle das etwa vorhandene Mangan. — GEIGER empfiehlt Glühen des Zinkvitriols mit $\frac{1}{10}$ salpetersaurem Zinkoxyd oder Baryt; bei letzterm Salze ist starkes Glühen nöthig. — DULK setzt die mit Galläpfelaufguss gemischte Zinklösung in einer Schale so lange der Luft aus, bis sich auf ihr keine violette Haut mehr erzeugt, dampft zur Trockne ab, löst und filtrirt. Um den überschüssigen Gerbstoff zu entfernen, digerirt WITTSTEIN (*Repert.* 65, 218) das Filtrat 24 Stunden mit frischgeglühter Kohle, und WALCKER (*Ann. Pharm.* 4, 84) schlägt denselben durch Kochen mit Eiweifs nieder. — Die Lösung von 4 Th. Zinkvitriol in 20 Wasser, mit [8] frischgeglühter Holzkohle unter öfterem Schütteln 5 Tage hingestellt, setzt an dieselbe alles Eisen ab. STICKEL, WITTSTEIN.

Man hat auch vorgeschlagen, das Zink in Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure zu lösen, und die Lösung dann auf ähnliche Weise zu reinigen.

[DEVERRE (*J. Pharm.* 5, 70) löst 125 Th. Zink in 500 Th. Salzsäure, setzt 8 Th. Salpetersäure hinzu und erwärmt, um das Eisen zu oxydiren, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, lässt die Lösung 24 Stunden in Berührung mit kohlensaurem Kalk und filtrirt. Zum Filtrat wird allmälig verdünntes Ammoniak gesetzt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet. Die Flüssigkeit hält nur wenig Zinkoxyd zurück und der Niederschlag enthält nach vollständigem Auswaschen kaum Spuren von etwas Anderem. W.]

b. *Fällung der gereinigten Zinklösung.* Man mischt sie kochend nach und nach mit etwas überschüssigem kohlensauren Natron in einer Porcellanschale, und kocht noch einige Zeit, damit sich der Niederschlsg dichter vereinigt; oder man fällt die verdünnte Lösung von 1 At. Zinkvitriol durch die von nicht ganz 1 At. kohlensaurem Natron unter Umrühren in der Kälte, und wartet mit dem Durchseihen, bis bei längerem Stehen der gallertartige Niederschlag pulvrig geworden ist. — Man kann die Lösung von 9 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron in einem blanken Kupferkessel zum Kochen bringen, und hierzu die Lösung von 2 Th. Zink unter beständigem Umrühren in einem dünnen Strahl fliefsen lassen, damit die Flüssigkeit nicht durch die Kohlensäureentwicklung übersteigt, und die Zinklösung nicht im unzersetzten Zustande den Kupferkessel berührt. Der Niederschlag ist leicht zu waschen, und ist frei von Natron, wenn man während des Mischens anhaltend gekocht hat. SCHINDLER. Durch einiges Kochen nach der Fällung befreit man zwar den Niederschlag dem gröfsern Theile nach von mit niedergerissenem Natron und Schwefelsäure, aber nicht von allem. WACKENRODER. — Fällt man die Zinklösung in der Kälte durch kohlensaures Natron, so ist ein Ueberschuss desselben zu vermeiden, weil sonst der Niederschlag auch bei längerem Stehen gallertartig und reich an Natron und Schwefelsäure bleibt. Für 1 Th. Zinkvitriol, in 20 Wasser gelöst, dient 1 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron, in 10 Wasser gelöst. Beide Lösungen werden auf einmal unter schnellem Umrühren gemischt; die entstandene durchscheinende Gallerte geht in 24 bis 36 St.

unter Gasbildung zu einem lockeren, leicht zu waschenden Pulver zusammen. In der Flüssigkeit bleibt saures kohlensaures Zinkoxyd gelöst, neben etwa vorhandenem Kalk und Bittererde. Das aus dem kaltgefällten kohlensauren Zinkoxyd durch Glühen erhaltene Oxyd zeigt einen schwächeren Stich ins Gelbe, als das aus dem heifsgefällten bereitete. SCHINDLER, WACKENRODER. — Auch kann man die Zinklösung in der Kälte so lange mit kohlensaurem Ammoniak mischen, bis die Flüssigkeit völlig neutral ist. Der Niederschlag enthält gleich dem durch kaltes kohlensaures Natron erhaltenen blofs eine Spur Schwefelsäure. Bei der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak in der Hitze hält der Niederschlag ziemlich viel Schwefelsäure. WACKENRODER. — Die Fällung durch ätzendes Ammoniak, Kali oder Natron ist unpassend; bei zu wenig fällt ein basisches Salz nieder, bei mehr ist demselben leicht ein Alkalisalz beigemischt, und bei noch mehr löst sich der Niederschlag wieder. — Das Auswaschen des gefällten kohlensauren Zinkoxyds wird zuerst theils durch Subsidiren und Decanthiren, theils durch Auspressen bewirkt, zuletzt durch Auswaschen auf dem Seihzeug. — Der getrocknete Niederschlag wird im bedeckten irdenen Tiegel gelinde geglüht. — Am reinsten möchte das Zinkoxyd erhalten werden durch Fällen des reinen salpetersauren Zinkoxyds mit kohlensaurem Ammoniak und Glühen des Niederschlags.

Prüfung des Zinkoxyds. Das nach (1) bereitete muss weifs sein, das nach (2) bereitete weifs mit einem schwachen Stich ins Citronengelbe. Bräunlichweifse Färbung deutet auf fremde Metalloxyde; rein weifse Farbe und gröfsere Dichtigkeit des Oxyds (2) deutet auf Schwefelsäure, Chlor und Natron. — 1. *Metallisches Zink.* Wasserstoffentwicklung beim Auflösen in Säuren. — 2. *Schwefelsäure* oder *Chlor.* Die salpetersaure Lösung des Oxyds trübt salzsauren Baryt oder salpetersaures Silberoxyd. — 3. *Natron.* Durch Wasser ausziehbar, zum Theil in Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure. — 4. *Kalk* und *Bittererde.* Die salzsaure Lösung des Oxyds, mit Hydrothion-Ammoniak gefällt und filtrirt, liefert beim Abdampfen und Glühen Chlorcalcium oder Bittererde. — 5. *Kieselerde.* Wenn zur Fällung Pottasche gebraucht wurde, [9] oder vom Tiegel. Bleibt beim Auflösen in Salzsäure zurück. — 6. *Manganoxyd.* Bleibt beim Auflösen in kalter verdünnter Salpetersäure zum Theil zurück. Gibt beim Glühen mit kohlensaurem Natron und Salpeter grüne Färbung. — 7. *Eisenoxyd.* Die Lösung in Salzsäure röthet sich mit Schwefelcyankalium und zeigt die übrigen Reactionen der Eisenoxydsalze. — 8. *Bleioxyd.* Kochendes kohlensaures Natron zieht dasselbe fast vollständig aus; das Filtrat schwärzt sich mit Hydrothion und lässt dann bei Säurezusatz Schwefelblei fallen. Kadmium- und Kupferoxyd bleiben hierbei ungelöst. — Die Lösung des Zinkoxyds in Salz- oder Salpetersäure lässt bei Zusatz von viel Schwefelsäure schwefelsaures Bleioxyd fallen. — 9. *Kadmium-* und *Kupfer-Oxyd.* Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit, oder die Lösung des durch Kochen mit kohlensaurem Natron vom Blei befreiten Zinkoxyds in Salzsäure, gibt mit Hrdrothion einen gelben oder braunen, weiter zu untersuchenden Niederschlag. — 10. *Nickel-* und *Kobalt-Oxyd.* s. d. Methoden von BERZELIUS und ULLGREN (*Jahresb.* 21, 2, 143 u. 145).

Gelegentlich erhält man sublimirtes, meist unreines Zinkoxyd, als *zinkischen Ofenbruch*, *Ofengalmei*, *Cadmia fornacum*, *Tutia*, und, wenn es weifser ist, *Pompholyx* bei der Bereitung des Messings und beim Verschmelzen zinkhaltender Erze im Schachtofen, in dessen Gicht es sich absetzt. Ein von ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 4) untersuchter zinkischer Ofenbruch aus einem Roheisenofen enthielt: Zinkoxyd 74,9, — Kalk 1,7, — Eisenoxyd 13,9, — Blei- und Kadmium-Oxyd 0,8, — Kieselerde mit etwas Kobaltoxyd 2,5, — beigemengtem Quarz 4,3 (Verlust 1,9).

Eigenschaften. X-System 6gliedrig. Das Rothzinkerz zeigt 6seitige Säulen, von 6,2 spec. Gew. VERNON. Im zinkischen Ofenbruch fand KOCH Krystalle von *Fig.* 131 (bald stumpfer, bald spitzer), 132, 135, 137 u. 138. — Beim Einschmelzen des Zinks in der Zinkschmelzhütte zu Filisur in Graubündten sublimiren sich im oberen Theil der Tiegel bernsteingelbe, durchsichtige, glänzende harte 6seitige Säulen, *Fig.* 135 u. 138, von 6,0 spec. Gew. und weifsem, beim Erhitzen gelbgrünem Pulver, neben Zinkoxyd eine Spur Schwefelzink haltend. VERNON (*Phil. Mag. Ann.* 7, 401). — In den Sprüngen der irdenen Röhren, worin Zink destillirt wird, fanden LAURENT u. HOLMS (*Ann. Chim. Phys.* 60, 333) mikroskopische 6seitige Säulen. Beim Erhitzen von 1 Th. Zinkoxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat bis zum anfangenden Glühen und Ausziehen mit Wasser, bleiben schmutzig-

gelbe Nadeln von Zinkoxyd. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105). — Spec. Gew. 5,600 P. BOULLAY, 5,7344 KARSTEN. [Nach BROOKS (*Pogg.* 74, 439) zwischen 5,61 und 5,66. — In einer zur Destillation von Zink gebrauchten irdenen Retorte fanden W. und T. HERAPATH krystallisirtes Zinkoxyd in spiefsförmigen Aggregaten kleiner, glänzender, durchsichtiger, anscheinend rechtwinklig säulenförmiger Krystalle von 5,53 spec. Gewicht. An Säuren gaben sie ohne Aufbrausen 88,5 bis 92 Proc. Zinkoxyd ab und liefsen einen Rückstand von SnO^2,ZnO. (*Chem. Soc. Quart. Journ.* 1, 42). W.] — Das nach (1) bereitete Oxyd erscheint in weifsen Flocken, oder nach dem Schlämmen als weifses Pulver; das nach (2) bereitete als ein weifses lockeres Pulver, welches einen schwachen Stich ins Citrongelbe besitzt. Beide färben sich bei jedesmaligem Erhitzen citrongelb. Hierbei wird weder Sauerstoff absorbirt, noch entwickelt. A. VOGEL. — Man leitet die gelbliche Färbung, welche das nach (2) erhaltene Oxyd, es mag schwach oder stark geglüht sein, in der Kälte besitzt, bisweilen von fremdartigen Oxyden ab; doch zeigt sie sich auch bei völlig reinem Oxyd, und wenn man das durch Verbrennen erhaltene in Säuren löst, fällt und glüht, JANSEN, oder in Salpetersäure löst, abdampft und glüht, SCHINDLER, erhält es ebenfalls diesen Stich; derselbe scheint hiernach dem durch Fällung und Glühen bereiteten, und wahrscheinlich minder dichten Oxyde wesentlich zuzukommen. — Das kaltgefällte kohlensaure Oxyd gibt beim Glühen ein lockereres Oxyd, als das heifsgefällte, und wird daher beim Glühen auch lebhafter citrongelb; ist das Oxyd wegen Gehalts an Schwefelsäure, Chlor und Natron dichter, so hat es in der Kälte nicht den Stich ins Gelbliche. WACKENRODER. — Durch heftiges Glühen des Oxyds (2) auf Platin verliert es seinen Stich ins Gelbe. [10] SCHINDLER. — Leuchtet stark in der Löthrohrflamme. Lässt sich in heftiger Weifsglühhitze verflüchtigen.

			PROUST.	BERZELIUS. früher	BERZELIUS. später.	GAY-LUSSAC.	JACQUELAIN.
Zn	32,2	80,1	80	80,39	80,1	80,38	80,534
O	8	19,9	20	19,61	19,9	19,62	19,466
ZnO	40,2	100,0	100	100,00	100,0	100,00	100,000

	THOMSON.	DÖBEREINER.	CLEM. u. DESORMES.
Zn	80,54	81,64	82,15
O	19,46	18,36	17,85
ZnO	100,00	100,00	100,00

Zersetzungen. Durch Kalium bei schwachem Erhitzen, und ohne Feuerentwicklung. Durch Kohle in starker Rothglühhitze in Zinkdampf und Kohlenoxydgas. Bei Ueberschuss von Zinkoxyd entsteht auch kohlensaures Gas. GM. Durch Kohlenoxydgas schwierig in Zink und kohlensaures Gas. DULONG, DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222; auch *Pogg.* 18, 159), GM. Durch Wasserstoffgas sehr schwierig in Metall und Wasser. DESPRETZ, WACKENRODER, GM. Durch Schwefel in Schwefelzink und schweflige Säure.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Zinkoxydhydrat.* — Geglühtes Zinkoxyd nimmt unter Wasser kein Wasser auf. WACKENRODER. — 1. Bringt man Zink in Berührung mit Eisen in wässriges Ammoniak, und lässt das sich 8 Tage lang entwickelnde Wasserstoffgas durch ein Gasentwicklungsrohr entweichen, so setzen sich auf das Zink und die Wandungen des Glases kleine glasglänzende, wasserhelle, luftbeständige rhombische Säulen, welche beim Glühen Zinkoxyd lassen. SCHINDLER. — 2. Man fällt salpetersaures Zinkoxyd durch eine ungenügende Menge

von Kali, und wäscht den weifsen lockeren Niederschlag aus, bis er kein salpetersaures Zinkoxyd mehr an das Wasser abtritt. BONNET. Bei überschüssigem Kali wird der Niederschlag etwas kalihaltig. Schwefelsaures oder salzsaures Zinkoxyd liefern ein unreines Hydrat. BONNET.

	Krystallisirt.		SCHINDLER. (1).
Zn	40,2	81,71	81,62
HO	9	18,29	18,36
ZnO,HO	49,2	100,00	99,98

b. Mit Säuren zu *Zinkoxydsalzen*. Die Affinität des Zinkoxyds zu den Säuren ist beträchtlich. Die Salze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; sie sind meistens in Wasser löslich, röthen dann Lackmus und schmecken widrig, herb und etwas eisenhaft; sie wirken brechenerregend. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch nur schwierig. Auf der Kohle mit kohlensaurem Natron beschlagen sie in der innern Löthrohrflamme die Kohle weifs; mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und geglüht, liefern sie einen grünen Rückstand. — Freies Hydrothion fällt aus der Lösung des Zinkoxyds in schwachen Säuren, wie Essigsäure, alles Zink als weifses gewässertes Schwefelzink; aus der [11] Lösung in stärkeren, wie Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, wenn diese stark vorherrschen, nichts, wenn sie nicht vorherrschen, blofs einen Theil. Hydrothion-Ammoniak fällt alle Zinksalze vollständig; das gefällte Schwefelzink ist in Hydrothion-Ammoniak, so wie in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, Kali und Natron nicht, und nur sehr wenig in Essigsäure löslich. Bei 1 Th. Zink, in Gestalt von Zinkvitriol in 10000 Th. Wasser gelöst, gibt Hydrothion-Kali noch Flocken; in 20000 Wasser nur noch schwaches Opalisiren. LASSAIGNE. — Aetzende Alkalien fällen weifses gallertartiges Zinkoxydhydrat, im Ueberschuss von Ammoniak, Kali und Natron löslich. Die so erhaltene alkalische Lösung wird durch Hydrothion weifs gefällt, jedoch erst nach längerer Zeit vollständig. — Die in Wasser gelösten Zinksalze geben einen weifsen gallertartigen Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd mit kohlensaurem Ammoniak, im Ueberschusse desselben löslich; mit kohlensaurem Kali oder Natron einen gleichen, welcher sich aber nicht in ihrem Ueberschusse löst, dagegen beim Durchleiten von Chlorgas. Ist die Zinklösung mit Salmiak gemischt, so gibt kohlensaures Kali oder Natron erst bei längerem Kochen den Niederschlag. H. ROSE. Zinkvitriol, 1 Th. Zink haltend, in 10000 Th. Wasser gelöst, gibt mit kohlensaurem Natron noch schwache Flocken; bei 20000 Th. Wasser erst nach einiger Zeit. LASSAIGNE. Zweifach-kohlensaures Kali oder Natron fällt die Zinksalze unter reichlicher Kohlensäureentwicklung. — Die Zinksalze werden nicht durch kohlensauren Kalk gefällt. FUCHS (*Schw.* 62, 191); sie werden nicht in der Kälte, aber völlig in der Siedhitze durch kohlensauren Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde zersetzt. DEMARCAY (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphorsaures Natron gibt einen weifsen, in Ammoniak und Kali löslichen Niederschlag. — Kleesäure schlägt das Zinkoxyd als weifses kleesaures Zinkoxyd, und zwar nach THOMSON vollständig nieder. Bei grofser Verdünnung trübt sich das Gemisch erst nach einiger Zeit. H. ROSE. Auch Zinksalze mit überschüssiger Säure geben bei hinreichender Verdünnung einen Niederschlag. WACKENRODER. Derselbe löst sich in Ammoniak und Kali. — Die Zinksalze geben mit Einfach-Cyaneisenkalium einen weifsen gallertartigen, und mit Anderthalb-Cyaneisenkalium einen gelbrothen Niederschlag, welche beide in Salzsäure

löslich sind. 1 Th. Zink, in Gestalt von Zinkvitriol in 10000 Th. Wasser gelöst, gibt mit Einfach-Cyaneisenkalium noch schwache Trübung, in 20000 Th. Wasser sehr schwache, und in 40000 bis 80000 Th. erscheint diese erst nach 5 bis 10 Minuten. LASSAIGNE. — Galläpfeltinctur fällt blofs die basischen, oder die eine schwächere Säure haltenden Salze, auch bei grofser Verdünnung. SCHINDLER. — Schwere Metalle und schwefligsaures Ammoniak fällen nicht die Zinksalze. — Die nicht in Wasser löslichen Zinksalze lösen sich in Salzsäure und in heifsem wässrigen Salmiak.

c. Mit Alkalien und einigen schweren Metalloxyden.

C. *Zinkhyperoxyd?*

Von THENARD (*Ann. Chim. Phys.* 9, 55) durch Behandlung des Zinkoxydhydrats mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd bei 0° erhalten. [12] Gallerte, welche schon in der Kälte, noch mehr bei 100°, Sauerstoffgas entwickelt, und sich in Säuren zu einem Zinkoxydsalze, dem Wasserstoffhyperoxyd beigemischt ist, auflöst. — Könnte Zinkoxyd mit Wasserstoffhyperoxyd sein.

Zink und Wasserstoff.

A. *Wasserstoff-Zink?* — Vergl. RUHLAND (*Schw.* 15, 418).

B. *Zink-Wasserstoffgas?* — Wurde von VAUQUELIN erhalten beim Glühen von 4 Th. gerösteter Blende mit 1 Kohlenpulver. — Farblos, leichter als Luft, schwerer als Wasserstoffgas. Riecht schwach widerlich. — Verbrennt an der Luft, durch einen flammenden Körper entzündet, mit bläulich- und gelblichweifser Flamme, bildet weifse Nebel von Zinkoxyd, und setzt dabei auch etwas metallisches Zink ab. Verpufft, mit Chlorgas gemengt, durch einen flammenden Körper zu Salzsäure und Chlorzink. — Wird nicht zersetzt durch Salpetersäure und durch leicht desoxydirbare Metallsalze. — Wird nicht vom Wasser absorbirt, vereinigt sich nicht mit Salzbasen.

Zink und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Zink?* — Fast alles käufliche Zink hält Kohle. — Das beim Destilliren des Cyanzinks bleibende schwarze, auf glühenden Kohlen mit Flamme zu Zinkoxyd verbrennende Pulver wird von BERZELIUS als Kohlenstoffzink betrachtet.

B. *Kohlensaures Zinkoxyd.* — Geglühtes Zinkoxyd zieht an der Luft keine Kohlensäure an, SCHINDLER; leitet man jedoch durch, in Wasser zu einem Brei vertheiltes, geglühtes Zinkoxyd kohlensaures Gas, so nimmt es 4,485 Proc. Kohlensäure und 8,347 Wasser auf, WACKENRODER.

a. *Achtel.* — Durch Kochen des achtel-schwefelsauren Zinkoxyds mit wässrigem kohlensauren Natron. — b. *Viertel.* — Durch Kochen des viertel-schwefelsauren Zinkoxyds mit kohlensaurem Natron. SCHINDLER.

a			SCHINDLER.	b			SCHINDLER.
8ZnO		88,94	88,92	4ZnO	160,8	80,08	80,00
CO^2		6,08	6,11	CO^2	22	10,96	11,01
2HO		4,98	4,97	2HO	18	8,96	8,99
$8ZnO,CO^2+2Aq$		100,00	100,00	$4ZnO,CO^2+2Aq$	200,8	100,00	100,00

c. *Zweifünftel.* — Hierher gehört vielleicht auch die *Zinkblüthe.* — 1. Entsteht beim Aussetzen des mit Wasser bedeckten Zinks an die Luft. BONSDORFF. — 2. Fällt nieder bei der Fällung eines Zinksalzes durch einfach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron. Es wird hierbei Kohlensäure frei, welche bei der Fällung in der Kälte um so mehr Zinkoxyd als saures Salz gelöst behält, je mehr Wasser zugegen ist, welche aber beim Kochen entweicht. Es ist schwer, den Niederschlag ganz frei von Alkali und der Säure

des angewandten Zinksalzes zu erhalten. — a. Man trägt in kochendes kohlensaures Natron (oder Kali), welches überschüssig sein kann, die kochende Lösung des Zinkvitriols; unter lebhaftem Aufbrausen bildet sich ein sehr zartes lockeres Pulver, nach dem Trocknen der Magnesia alba ähnlich, frei von kohlensaurem Alkali, wenn man nach dem Vermischen noch einige Zeit fortkocht. SCHINDLER. — b. Man mischt kalt die Lösungen von 1 At. Zinkvitriol und 1 At. einfach-kohlensaurem Natron (oder Kali); die anfangs durchscheinende Gallerte verwandelt sich bald, unter Kohlensäureentwicklung, in ein undurchsichtiges Pulver. [13] Bei einem Ueberschuss des kohlensauren Natrons wird dieses vom Niederschlage aufgenommen, und lässt sich durch nachheriges Kochen nicht entfernen; die Gallerte ist dann steifer, wird auch nach Wochen nicht pulverig, und gibt nach dem Waschen und Trocknen eine zusammengebackene, fest an der Zunge hängende Masse. SCHINDLER. — c. Man versetzt Zinkvitriollösung mit etwas Salmiak, und fügt in der Kälte so lange kohlensaures Natron hinzu, bis ein darüber gehaltener, mit Salzsäure befeuchteter, Glasstab Nebel gibt. Der gewaschene und bei 100° im Vacuum getrocknete Niederschlag ist frei von Natron und Schwefelsäure. BERZELIUS (*Jahresber.* 15, 159). — d. Man fällt Zinkvitriollösung kalt genau durch die richtige Menge von kohlensaurem Ammoniak. Der gleich nach dem Fällen krystallische Niederschlag wird nach dem Trocknen sehr locker. WACKENRODER. — e. Man fällt salpetersaures Zinkoxyd kalt durch die genau nöthige Menge von kohlensaurem Natron. WACKENRODER. — Der bei der kalten Fällung der Zinksalze durch kohlensaure Alkalien erhaltene Niederschlag ist im frischen Zustande viel lockerer, als der durch heifse Fällung dargestellte; ersterer hält ursprünglich, neben viel Wasser, halb-kohlensaures Zinkoxyd, verliert aber beim Trocknen so viel Kohlensäure und Wasser, dass er dieselbe Zusammensetzung erhält, wie das heifsgefällte Salz. WACKENRODER.

Weifses lockeres Pulver, der Magnesia alba ähnlich. Löst sich in 2000 bis 3000 Th. Wasser, scheidet sich daraus beim Erhitzen ab, ohne sich beim Erkalten wieder zu lösen. SCHINDLER. Nach WÖHLER (*Pogg.* 28, 616) setzt sich dieses Salz beim Aussetzen des wässrigen Zinkoxyd-Kali's an die Luft in kleinen glänzenden Krystallen ab. — Löst sich leicht in kaltem wässrigen salzsauren und salpetersaurem Ammoniak, BRETT, WITTSTEIN, und entwickelt beim Erhitzen damit Ammoniak, L. THOMPSON.

			BONSDORFF. (1)	SCHINDLER. (2, a)	WACKENRODER. (2, a)	SCHINDLER. (2, b)	WACKENRODER. (2, b)
5ZnO	201	73,90	71,25	73,5	72,68	72,22	72,87
$2CO^2$	44	16,17	14,19	14,6	12,74	15,30	12,70
3HO	27	9,93	14,56	11,9	14,02	12,48	13,93
NaO					0,28		
SO^3					0,28		0,50
	272	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

	BERZELIUS. (2, c)	WACKENRODER. (2, d)	WACKENRODER. (2, e)	SMITHSON. Zinkblüthe.
ZnO	73,35	73,23	73,34	71,4
Co^2	15,94	12,80	12,70	13,5
HO	10,71	13,79	13,96	15,1
NaO			Spur	
SO		0,18		
	100,00	100,00	100,00	100,0

BERZELIUS und WACKENRODER untersuchten das bei 100° getrocknete Salz; bei den übrigen Analysen ist hierüber nichts angegeben. Das Salz ist nach BERZELIUS berechnet, als $5ZnO,2CO^2 + 3Aq = 2(ZnO,CO^2) + 3(ZnO,HO)$; SCHINDLER zieht die Formel vor: $8ZnO,3CO^2 + 6Aq$, und WACKENRODER: $12ZnO,4CO^3 + 9Aq$. SMITHSONS und BONSDORFFS Analyse gibt ungefähr: $3ZnO,CO^2 + 3Aq$.

[LEFORT gibt dem durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natron im Sieden erhaltenen Salze die Formel: $8ZnO,3CO^2 + 6HO$. W.]

d. *Halb.* — Man fällt Zinkvitriollösung in der Kälte mit anderthalb-kohlensaurem Natron, wäscht aus, und trocknet an der Luft. — Zartes weifses Pulver. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, 284). Beim Fällen in der Hitze erhält man Salz c. SCHINDLER.

[14]

			BOUSSINGAULT.
4ZnO	160,8	69,37	70
2CO²	44	18,98	19
3HO	27	11,65	11
2(2ZnO,CO²) + 3Aq	231,8	100,00	100

			SCHINDLER.
2ZnO	80,4	66,78	67,43
CO²	22	18,27	18,00
2HO	18	14,95	14,57
2ZnO,CO² + 2Aq	120,4	100,00	100,00

[Nach ROSE (*Pogg.* 84, 107) entstehen bei der Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron zahlreiche wasserhaltige Verbindungen, indem, jemehr das Wasser als chemische Masse einwirkt, desto mehr Kohlensäure durch dasselbe ausgetrieben wird, und sich die Menge der ausgetriebenen Säure noch ausserdem bedeutend vermehrt, wenn bei der Fällung eine erhöhte Temperatur angewendet wird. Auch die beim Trocknen der Niederschläge angewendete Temperatur ist von verschiedenem Einfluss, indem dabei bald nur Wasser fortgeht, bald auch Kohlensäure ausgetrieben wird. — Die folgende Zusammenstellung der von ROSE untersuchten Verbindungen wird diese Verhältnisse klar machen.

Beim Vermischen *gleicher Atomgewichte* von einfach-kohlensaurem Natron und schwefelsaurem Zinkoxyd entstanden

a. aus kalten concentrirten Auflösungen:

lufttrocken	$5ZnO,2CO^2 + 4\,Aq = 2(ZnO,CO^2) + 3(ZnO,HO) + Aq$
bei 60° getrocknet	$5ZnO,2CO^2 + 4\,Aq = 2(ZnO,CO^2) + 3(ZnO,HO) + Aq$
bei 100° getrocknet	$11ZnO,4CO^2 + 8\,Aq = 4(ZnO,CO^2) + 7(ZnO,HO) + Aq$

b. Aus kalten verdünnten Auflösungen:

bei 100° getrocknet	$11ZnO,4CO^2 + 8Aq = 4(ZnO,CO^2) + 7(ZnO,HO) + Aq$
bei 160° getrocknet	$14ZnO,4CO^2 + 11Aq = 4(ZnO,CO^2) + 10(ZnO,HO) + Aq$
bei 100° nicht ausgewaschen*)	$3ZnO,CO^2 + 2Aq = ZnO,CO^2 + 2(ZnO,HO)$.

c. Aus kalten sehr verdünnten Lösungen:

bei 60° getrocknet	$3ZnO,CO^2 + 2\,Aq = ZnO,CO^2 + 2(ZnO,HO)$.

d. Aus heifsen concentrirten Lösungen:

lufttrocken	$3ZnO,CO^2 + 9\,Aq = ZnO,CO^2 + 2(ZnO,HO) + 8\,Aq$
bei 60° getrocknet	$2(3ZnO,CO^2) + 5\,Aq = 2(ZnO,CO^2) + 4(ZnO,HO) + Aq$
bei 100° getrocknet	$7ZnO,2CO^2 + 6\,Aq = 2(ZnO,CO^2) + 5(ZnO,HO) + Aq$

e. Aus heifsen verdünnten Auflösungen:

bei 60° getrocknet	$10ZnO,3CO^2 + 10\,Aq = 3(ZnO,CO^2) + 7(ZnO,HO) + 3\,Aq$
bei 100° getrocknet	$10ZnO,3CO^2 + 9\,Aq = 3(ZnO,CO^2) + 7(ZnO,HO) + 2\,Aq$

f. Aus heifsen sehr verdünnten Auflösungen:

bei 60° getrocknet	$3ZnO, CO^2 + 3\,Aq = ZnO,CO^2 + 2(ZnO,HO) + Aq$
bei 60° „ **)	$3(3ZnO, CO^2) + 7\,Aq = 3(ZnO,CO^2) + 6(ZnO,HO) + Aq$
bei 100° „	$3(3ZnO,3CO^2) + 7\,Aq = 3(ZnO,CO^2) + 6(ZnO,HO) + Aq$
bei 150° „	$13ZnO,4CO^2 + 10\,Aq = 4(ZnO,CO^2) + 9(ZnO,HO) + Aq$

*) Durch Auspressen zwischen Fliefspapier gereinigt.
**) Von einer andern Bereitung.

Am häufigsten tritt hier die Verbindung $3ZnO,CO^2$ auf, die eine gewisse Beständigkeit zu haben scheint, da sie sowohl aus kalten sehr verdünnten, wie aus heifsen Auflösungen erhalten wurde.

Bei der Fällung mit einem *Ueberschuss* von kohlensaurem Natron entstanden:

kalt gefällt mit Fliefspapier getrocknet	$11ZnO,4CO^2+78Aq=4(ZnO,CO^2)+7(ZnO,HO)+71Aq$
ebenso, über Vitriolöl getrocknet	$14ZnO,5CO^2+13Aq=5(ZnO,CO^2)+9(ZnO,HO)+4Aq$
ebenso, bei 100° getrocknet	$14ZnO,5CO^2+9Aq=5(ZnO,CO^2)+9(ZnO,HO)$
bei 30° gefällt, bei 100° getrocknet	$8ZnO,3CO^2+5Aq=3(ZnO,CO^2)+5(ZnO,HO)$
dasselbe, bei der Bereitung im Grofsen	$2ZnO,CO^2+Aq=ZnO,CO^2+ZnO,HO$

Während also im Allgemeinen ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron beim Fällen in der Kälte keine an Kohlensäure reichere Verbindungen hervorbringt, entsteht bei der Bereitung im Grofsen in auf 30° erwärmten Lösungen constant die Verbindung $2ZnO,CO^2+Aq$.

Bei der Fällung mit *zweifach*-kohlensaurem Natron entstanden:

gleiche Atomgewichte beider Salze kalt vermischt, der Niederschlag im Vacuum getrocknet	$5ZnO,2CO^2+4Aq=2(ZnO,CO^2)+3(ZnO,HO)+Aq$
Ueberschuss von zweifach-kohlensaurem Natron, kalt gefällt, nicht ausgewaschen, lufttrocken	$3(5ZnO,4CO^2)+8Aq=12(ZnO,CO^2)+3(ZnO,HO)+5Aq$
ebenso, bei 100° getrocknet	$5ZnO,4CO^2+Aq=4(ZnO,CO^2)+ZnO,HO$
ebenso, aber mit kaltem Wasser gewaschen	$9ZnO,4CO^2+6Aq=4(ZnO,CO^2)+5(ZnO,HO)+Aq$
bei 35° im Grofsen bereitet	$3ZnO,2CO^2+Aq=2(ZnO,CO^2)+ZnO,HO.$

Bei der Fällung mit überschüssigem zweifach-kohlensauren *Kali* entstand in der Kälte:

nicht ausgewaschen, mit Fliefspapier getrocknet	$2(ZnO,CO^2)+3Aq$
ausgewaschen, lufttrocken	$4(ZnO,CO^2)+5Aq$
bei 100° getrocknet	$4(ZnO,CO^2)+Aq$
bei 200° getrocknet . . . . , ...	$5(ZnO,CO^2)+Aq$

Durch überschüssiges zweifach-kohlensaures Kali wird also einfach-kohlensaures Zinkoxyd von grofser Beständigkeit gefällt, während mit zweifach-kohlensaurem Natron zwar auch ein Niederschlag entsteht, der reicher an Kohlensäure ist, als die mit einfach-kohlensaurem Natron erzeugten, der aber schon im Vacuum oder durch Waschen mit kaltem Wasser einen Theil der Säure verliert. L.]

e. *Einfach.* — Findet sich als *Zinkspath* und *Galmei* in der Natur. — X-System 3- u. 3-gliedrig; *Fig.* 141, 143, 145 u. a. Gestalten; $r^3 : r^5 = 107°$ 40'; $r^1 : r$ nach hinten $= 72° 20'$, Wollaston; spaltbar nach r. Spec. Gew. 4,3765 Karsten, 7,442 Mohs. Von der Härte des Apatits. Weifs, durchsichtig. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr; wird beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd grün. Löst sich in Säuren unter Brausen; löst sich in Kalilauge. — Man erhält dieses Salz nach Schindler künstlich, nur etwas Wasser haltend (wohl von beigemengtem Salz d herrührend): 1. Durch kaltes Fällen einer Lösung von 1 At. Zinkvitriol in der 10fachen Wassermenge mit der Lösung von 1 At. zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron. Der lockere, nicht gallertartige Niederschlag ist nach dem Trocknen zart, weifs und viel schwerer, als das Salz c.

(BERZELIUS erhielt hierbei das Salz c, 73 Proc. Zinkoxyd haltend.) [Nach ROSE erhält man durch Fällen von Zinkvitriollösung mit überschüssigem zweifach-kohlensaurem Kali (nicht -Natron (wasserhaltig einfach-kohlensaures Zinkoxyd (vgl. oben) als dicken Niederschlag, der nach mehreren Tagen sich in ein Krystallpulver verwandelt, das unter dem Mikroskop aus würfelähnlichen Krystallen zu bestehen scheint. Beim Kochen mit Wasser wird daraus Kohlensäure ausgetrieben. Bei 300° verliert es fast alle Kohlensäure. L.] — 2. Die wässrige Lösung des sauren Salzes f setzt bei freiwilligem Verdunsten einfach-saures Salz als körniges Pulver ab. SCHINDLER.

			SMITHSON. Sommersetshire.	Derbyshire.	SCHINDLER. (1)	(2)
ZnO	40,2	64,63	64,8	65,2	63,05	63,0
CO^2	22	35,37	35,2	34,8	33,53	34,9
HO	.	.	.	.	3,42	2,1
ZnO,CO^2	62,2	100,00	100,0	100,0	100,00	100,0

[MONHEIM analysirt manganhaltige Zinkspathe von Aachen. a. hellgrüne Rhomboeder. Spec. Gew. = 4,03; b. dunkelgrüne; spec. Gew. 3,98. Beide vom Herrenberge; c. gelblichweifse vom Altenberge; spec. Gew. = 4,20.

	a.	b.	c.
ZnO,CO^2	85,78	74,42	84,92
MnO,CO^2	7,62	14,98	6,80
FeO,CO^2	2,24	3,20	1,58
MgO,CO^2	4,44	3,88	2,84
CaO,CO^2	0,98	1,68	1,58
SiO^2	0,09	0,20	
HO	Spur	0,56	
Galmei	.	.	1,85
	101,15	98,92	99,57

Eisenhaltigen Zinkspath, welchen BREITHAUPT als neue Mineralspecies unter dem Namen *Kapnit* beschreibt, analysirte MONHEIM ebenfalls, hält aber, da der Eisengehalt darin sehr ungleich ist, das Mineral für keine besondere Species, und schlägt für die hellgrüne zinkreiche Abänderung den Namen *Eisenzinkspath* und für die dunkelgrüne, oder durch Oxydation des Eisens braun gewordene, den Namen *Zinkeisenspath* vor. — a. Spec. Gew. = 4,09; b. spec. Gew. = 4,15; c. spec. Gew. = 4,00; d. spec. Gew. 4,04; e. spec. Gew. = 4,00; f. spec. Gew. nicht bestimmt.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
ZnO,CO^2	71,08	60,35	58,52	55,89	40,43	28,00
FeO,CO^2	23,98	32,21	35,41	36,46	53,24	67,00
MnO,CO^2	2,58	4,02	3,24	3,47	2,18	
CaO,CO^2	2,54	1,90	3,67	2,27	5,09	5,00
MgO,CO^2	.	0,14				
Galmei	.	2,49	0,48	0,41		
	100,18	101,11	101,32	98,50	100,94	100,00

RAMMELSBERG (*Handwörterb.* 3. Suppl. 131). W.]

f. *Saures.* — Zink, Zinkoxydhydrat, und kohlensaures Zinkoxyd a bis e sind in überschüssiger wässriger Kohlensäure reichlich löslich. Vergl. JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 113).

Zink und Boron.

Boraxsaures Zinkoxyd. — Fällt beim Vermischen des wässrigen schwefelsauren Zinkoxyds mit Borax nieder. — Weifses, nicht in Wasser, aber etwas in wässriger Boraxsäure lösliches Pulver, welches im

Feuer gelb wird und sich in eine fest zusammengebackene, undurchsichtige Schlacke verwandelt. WENZEL. Vergl. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 14).

Zink und Phosphor.

A. *Phosphor-Zink.* — a. Indem man Phosphorstücke auf schmelzendes Zink wirft, erhält man eine bleigraue metallglänzende, etwas ductile, beim Hämmern nach Phosphor riechende und in der Hitze wie Zink brennende Masse. PELLETIER. Vergl. LANDGREBE (*Schw.* 53, 460). — b. Die beim Glühen von 6 Th. Zink mit 6 Phosphorsäure und 1 Kohle, oder von 2 Zink mit 1 Phosphor in einer Glasretorte sich sublimirende silberweifse Materie von muschligem Bruche scheint reicher an [15] Phosphor zu sein. — c. Leitet man Phosphorwasserstoffgas über gelinde erwärmtes Chlorzink, wobei sich langsam Salzsäure entwickelt, so bleibt beim Auflösen der Masse in Wasser Phosphorzink in schwärzlichen, metallglänzenden Theilen, die vor dem Löthrohr auf der Kohle Phosphorflamme zeigen, und sich durchaus nicht in Salzsäure lösen. H. ROSE (*Pogg.* 24, 335). — ⌈SCHRÖTTER erhitzt fein vertheiltes Zink in Phosphordampf; die Verbindung bildet eine graue Masse. Spec. Gew. = 4,76; wird von Salzsäure leicht gelöst.

	Berechnung.	SCHRÖTTER.
3Zn	75,28	77,60
P	24,72	22,40
Zn^3P	100,00	100,00

(*Sitzungsber. d. k. Acad. zu Wien.* 1849, 301). L.⌉

B. *Unterphosphorigsaures Zinkoxyd.* — Die Lösung des Zinks in erwärmter wässriger unterphosphoriger Säure liefert beim Verdunsten im Vacuum undeutliche Krystalle, welche beim Glühen in einer Retorte unter starkem Aufblähen schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln, und einen in Salzsäure löslichen Rückstand lassen. H. ROSE (*Pogg.* 11, 92).

C. *Phosphorigsaures Zinkoxyd.* — In Wasser gelöster und mit Ammoniak neutralisirter Dreifach-Chlorphosphor schlägt aus Zinkvitriollösung einen geringen Theil dieses Salzes nieder; der gelöst bleibende scheidet sich beim Kochen ab. Das Salz bläht sich beim Erhitzen auf, und entwickelt Wasserstoffgas, welchem, besonders gegen das Ende, Phosphorwasserstoffgas beigemengt ist. 100 Th. im Vacuum getrocknetes Salz lassen beim Glühen 79,43 Th. Rückstand, welcher 53,38 Proc. Zinkoxyd und 46,62 Phosphorsäure hält. 100 Th. des getrockneten Salzes, durch Salpetersäure oxydirt und geglüht, liefern 81,4 Th. halb-phosphorsaures Zinkoxyd. — Das Salz löst sich schwer in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 9, 29).

			H. ROSE.
2ZnO	80,4	42,36	43,14
PO^3	55,4	29,19	29,69
6HO	54	28,45	27,17
$2ZnO,PO^3 + 6Aq$	189,8	100,00	100,00

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Zinkoxyd.* — a. *Drittel.* — Fällt beim Vermischen eines Zinksalzes mit halb-phosphorsaurem Am-

moniak, Kali oder Natron nieder, während die darüberstehende Flüssigkeit sauer wird. MITSCHERLICH. Mischt man die verdünnten Lösungen des Zinkvitriols und halb-phosphorsauren Natrons in der Kälte, so entsteht zuerst eine durchscheinende Gallerte, die aber bald undurchsichtig wird, und zu einem weifsen feinen Krystallpulver zusammengeht; bei der Fällung in der Siedhitze entsteht keine Gallerte, sondern sogleich der pulverige Niederschlag, von gleicher Zusammensetzung. SCHINDLER. Dieselbe Verbindung bildet sich ohne Zweifel auch beim Digeriren von kohlensaurem Zinkoxyd mit nicht überschüssiger wässriger Phosphorsäure. — Weifses Krystallpulver, geschmacklos. Leicht zu einem wasserhellen Glase schmelzbar. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, auch in Ammoniak und in kohlen-, schwefel-, salz- oder salpeter-saurem Ammoniak, in letztern 3 Salzen jedoch mit einiger Trübung.*

	Wasserfrei.			Gewässert.		SCHINDLER.
3ZnO	120,6	62,81	3ZnO	120,6	57,43	57,46
cPO^5	71,4	37,19	cPO^5	71,4	34,00	33,86
			2HO	18	8,57	8,82
$3ZnO,cPO^5$	192	100,00	+ 2Aq	210	100,00	100,14

[16] b. *Halb.* — Mischt man die Lösung von 3 Th. Zinkvitriol in 32 Th. heifsem Wasser, mit der Lösung von 4 Th. krystallisirtem halbphosphorsauren Natron in 32 Th. heifsem Wasser, so scheidet sich dieses Salz in glänzenden Blättchen ab. GRAHAM. In diesem Fall ist der Zinkvitriol überschüssig, bei der Bildung des Salzes a scheint das phosphorsaure Natron vorwalten zu müssen. — Die Krystalle verlieren noch nicht bei 100°, aber unter dem Schmelzpuncte des Zinns 2 At. Wasser, unter Beibehaltung ihres Glanzes, und schmelzen in der Rothglühhitze unter Verlust des dritten Atoms Wasser. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 23).

	Getrocknet.			Krystallisirt.	
2ZnO	80,4	50,0	2ZnO	80,4	44,97
cPO^5	71,4	44,4	cPO^5	71,4	39,93
HO	9	5,6	3HO	27	15,10
$2ZnO,HO,cPO^5$	160,8	100,0	+ 2Aq	178,8	100,00

c. *Saures.* — Durch Auflösen von Zink oder kohlensaurem oder phosphorsaurem Zinkoxyd in überschüssiger Säure, und Abdampfen. — Gummiartige Masse, im Feuer zu einem durchsichtigen Glase schmelzend; lässt aus seiner wässrigen Lösung auf Zusatz von etwas Alkali a fallen. WENZEL.

E. *Pyrophosphorsaures Zinkoxyd.* — Durch Fällen eines Zinksalzes mit pyrophosphorsaurem Natron. Der Niederschlag zersetzt sich mit wässrigem gewöhnlich phosphorsauren Natron beim Kochen in gewöhnlich phosphorsaures Zinkoxyd und in pyrophosphorsaures Natron. STROMEYER (*Schw.* 58, 129). ⌈Das auf diese Weise erhaltene Salz bildet eine weifse, voluminose Masse, die beim Trocknen wie Alaunerdehydrat einschrumpft. Wird sie in Wasser vertheilt und in die Flüssigkeit schweflige Säure geleitet, so löst sie sich auf, und die Flüssigkeit lässt beim Kochen das Salz als schweres weifses, schön krystallisches Pulver fallen, welches aus $2(2ZnO,bPO^5)$ + 3Aq besteht. Sowohl das amorphe wie das krystallische Salz lösen sich in Säuren und Kalilauge. Auch Ammoniak löst es auf; aus der Lösung fällt Weingeist das Salz als syrupförmige Masse. Beim Glühen im Wasserstoffstrom gibt es ein

Sublimat von metallischem Zink und Phosphorsäure, während sich etwas Phosphorwasserstoff entwickelt und eine weifse Masse bleibt, die Phosphorsäure und Zinkoxyd enthält. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 151). W.⌉

F. *Metaphosphorsaures Zinkoxyd.* — Durch Verbrennen des Schwefelphosphor-Schwefelzinks. — Durchsichtiges Glas, in Wasser löslich. BERZELIUS.

⌈*Dimetaphosphorsaures.* — Man dampft reines Zinkoxyd oder eine Verbindung desselben mit überschüssiger Phosphorsäure ab und erhitzt auf 350°. Es scheidet sich ein weifses, undeutlich krystallisches Pulver aus, welches durch Waschen mit kaltem Wasser von der überschüssigen Phosphorsäure gereinigt wird. — Wird die Temperatur bis zum Rothglühen gesteigert, so löst es sich in der überschüssigen Phosphorsäure wieder auf und kann durch allmälige Abkühlung unter fleifsigem Umrühren daraus in deutlichen Krystallen erhalten werden. — Nur in kochendem Vitriolöl löslich.

	Berechnung.		FLEITMANN.
$2PO^5$	144	63,98	
$2ZnO$	81	36,02	36,53
	225	100,00	

Gibt beim Digeriren mit kohlensaurem Natron dimetaphosphorsaures Natron.

Gewässert. — Man vermischt dimetaphosphorsaures Ammoniak mit überschüssigem salzsauren Zinkoxyd. — Kleine farblose, durchsichtige Krystalle.

	Berechnung.		FLEITMANN. a	b	c
$2ZnO$	81	27,27			
$2aPO^5$	144	48,48	. .	. .	48,28
$8HO$	72	24,25	24,77	25,06	
$2ZnO,2aPO^5 + 8Aq$	297	100,00			

Verliert das Wasser erst bei anfangender Glühhitze. In heftiger Rothglühhitze unschmelzbar. L.⌉

Zink und Schwefel.

A. *Schwefel-Zink.* — Findet sich in der Natur als *Blende*, häufig Schwefeleisen und Schwefelkadmium haltend. — NÖGGERATH u. BISCHOF (*Schw.* 65, 245) fanden in einer alten Grube mit Grubenschlamm gemengtes Schwefelzink einige Linien dick auf Holzwerk abgesetzt, wahrscheinlich durch die reducirende Wirkung desselben auf schwefelsaures Zinkoxyd gebildet. — *Bildung.* 1. Wenn man Schwefeldämpfe über glühendes Zink streichen lässt, so bildet sich wenig weifses Schwefelzink. J. DAVY. Beim Erhitzen von Zinkfeile mit Schwefel verdampft letzterer, ehe die Verbindung eintritt. Der hohe Schmelzpunct des Schwefelzinks, welches als starre Schicht das Zink einhüllt, ist die Ursache der unvollkommenen Verbindung. — 2. Zink, mit Zinnober erhitzt, und zwar zuletzt heftig, nimmt den Schwefel unter Explosion und Verdampfung des Quecksilbers auf. Zinkfeile, mit Fünffach-Schwefelkalium gemengt, entzieht demselben den Schwefel beim Erhitzen ebenfalls unter feuriger Verpuffung. BERZELIUS. — 3. Zinkoxyd, nach DEHNE mit Schwefel erhitzt, liefert ein Schwefelzink, der Blende täuschend ähnlich. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 33, 168). [17] — 4. Man glüht trocknes schwefelsaures Zinkoxyd mit Schwefel. VAUQUELIN.

Man erhitzt das Gemenge in einer irdenen Retorte, anfangs zum Dunkelrothglühen, dann stärker; dem erzeugten Schwefelzink ist etwas unzersetzt gebliebener Zinkvitriol beigemengt, der sich durch kochendes Wasser ausziehen, oder durch nochmaliges Glühen des Ganzen mit Schwefel vollends in Schwefelzink verwandeln lässt. GAY-LUSSAC. — 5. Man glüht trocknes schwefelsaures Zinkoxyd mit Kohle oder in einem Kohlentiegel; bei zu heftigem Weifsglühen bleibt jedoch nur wenig übrig. BERTHIER. 100 Th. trocknes Salz, mit 15 Kohle im Kohlentiegel geglüht, liefern, weil ein Theil der Schwefelsäure als schweflige Säure entweicht, bevor die Kohle stärker einwirkt, ein Gemenge von Schwefelzink und Zinkoxyd, welches letztere sich durch verdünnte Salzsäure ausziehen lässt. Bei starkem Weifsglühen bleiben blofs 15 Th. Rückstand. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 168). Je rascher man bis zum Weifsglühen erhitzt, desto weniger Zinkoxyd ist dem Schwefelzink beigemengt. GAY-LUSSAC. — 6. Man glüht den aus Zinksalzen durch Hydrothion erhaltenen Niederschlag in einem Strome von Hydrothiongas. BERZELIUS.

X-System des natürlichen regulär; *Fig.* 2, 3, 4, 6, 8, 13, 14 u. a. Gestalten; leicht spaltbar nach d. Härter, als Kalkspath; von 3,9 bis 4,07 spec. Gewicht; durchsichtig, blassgelb. Bei Verunreinigung mit andern Schwefelmetallen roth, braun, schwarz oder grün. Das künstliche erscheint als eine weifse oder gelbliche, lose zusammenhängende Masse. Spec. Gew. 3,9235 KARSTEN. Nach (5) so weifs, wie Zinkoxyd, und pulverig. BERTHIER. — Nur bei sehr hoher Temperatur schmelzend; in der Weifsglühhitze nicht verdampfbar.

			ARFVEDSON.	THOMSON.	PROUST.
Zn	32,2	66,8	66,34	67,19	85
S	16	33,2	33,66	32,81	15
ZnS	48,2	100,0	100,00	100,00	100

Verflüchtigt sich beim heftigen Weifsglühen mit Kohle, ohne Zweifel in Gestalt von Schwefelkohlenstoff und metallischem Zink. BERTHIER. Oxydirt sich, an der Luft erhitzt, nur langsam, unter Entwicklung schwefliger Säure, zu Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd. Wird durch Schmelzen mit Salpeter völlig oxydirt. Wird durch Abdampfen mit Vitriolöl gröfstentheils zersetzt. Löst sich in Salpetersäure, unter Entwicklung von Salpetergas und Abscheidung von Schwefel; und in erhitzter concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothiongas. Zersetzt den Wasserdampf in der Rothglühhitze schwach, in der Weifsglühhitze reichlicher, unter Sublimation von Zinkoxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 380). Liefert beim Rothglühen mit kohlensaurem Natron zu gleichen Atomen unter Schmelzen und Aufkochen ein gelbweifses Gemenge von Schwefelnatrium, Zinkoxyd und unzersetztem Schwefelzink. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 167). Seine Zersetzung mit Bleioxyd s. bei *Bleioxyd*.

Gewässertes Schwefelzink oder *Hydrothionzinkoxyd*. — Der weifse pulverige Niederschlag, welchen Hydrothion und [18] Hydrothionalkalien mit Zinksalzen geben. Leitet man durch Zinkvitriollösung, aus welcher schon ein Theil dieser Verbindung durch Hydrothiongas gefällt ist, dasselbe längere Zeit sehr langsam hindurch, so erhält man die Verbindung theils als eine dichte Masse, theils in daraufsitzenden rhombischen Blättchen, welche gelblich, nicht hart und leicht spaltbar sind. SCHINDLER. — Fällt man mit überschüssiger Säure versetztes salzsaures Zinkoxyd durch Hydrothion, so hält der Niederschlag Schwefelzink in Verbindung

mit Chlorzink. REINSCH (*Repert.* 56, 190). — Die weiſse Verbindung verwandelt sich beim Glühen in gelbliches Schwefelzink. Diesem ist etwas Zinkoxyd beigemengt, sofern sich beim Glühen etwas Hydrothiongas entwickelt. SCHINDLER. — Das gewässerte Schwefelzink wird leichter, schon in der Kälte, durch Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, als das trockne; auch in einem groſsen Ueberschuss von Essigsäure löst es sich ein wenig. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 133). Im noch feuchten Zustande löst es sich auch in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER.

			SCHINDLER.	GEIGER u. REIMANN.
Zn	32,2	56,30	57,0	59,8
S	16	27,97	27,9	29,5
HO	9	15,73	15,1	10,7
ZnS,HO	57,2	100,00	100,0	100,0

Die von SCHINDLER untersuchte Verbindung war bei 37,5°, die von GEIGER u. REIMANN (*Mag. Pharm.* 18, 25) untersuchte war bei 100° getrocknet; nach SCHINDLER verliert sie bei 100° die Hälfte des Wassers, die sie dann an der Luft wieder aufnimmt.

B. *Zinkoxyd-Schwefelzink.* — Leitet man über 100 Th., in einer Glasröhre glühendes, trocknes schwefelsaures Zinkoxyd Wasserstoffgas, so wird es bald unter Bildung von schwefliger Säure und Wasser reducirt; kurz vor dem Ende der Reduction zeigt die Masse eine aufwallende Bewegung und ein Erglimmen, mit Sublimation von etwas metallischem Zink verbunden. Es bleiben 56 bis 58 Th. eines strohgelben Pulvers; dieses hält also etwas mehr, als 1 At. Schwefelzink auf 1 At. Zinkoxyd. Es verwandelt sich, in einem Strom von Hydrothiongas geglüht, in Schwefelzink und Wasser, und löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothiongas. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 59).

Hierher gehören auch folgende Verbindungen, die jedoch mehr Schwefelzink halten: a. *Volzit.* — Wärzchen, aus concentrischen Schalen bestehend, von 3,66 spec. Gew., blass rosenroth oder gelblich, schwach durchscheinend. Hält: Schwefelzink 82,82, — Zinkoxyd 15,34, — Eisenoxyd 1,84. FOURNET (*Pogg.* 31, 62). — b. *Ofenbruch eines Freiberger halbhohen Ofens.* — Hohle 6seitige Säulen oder blättrige Massen, gelb, oder bei Gehalt an Schwefeleisen und andern Schwefelmetallen braun und schwarz. Hält 4 At. Schwefelzink auf 1 At. Zinkoxyd. Tritt letzteres nicht an kochende Essigsäure ab. KERSTEN (*Schw.* 57, 186).

C. *Unterschwefligsaures Zinkoxyd.* — 1. Man digerirt wässriges schwefligsaures Zinkoxyd in verschlossenen Gefäſsen mit Schwefel. BERZELIUS. — 2. Man fällt unterschwefligsauren [19] Baryt durch schwefelsaures Zinkoxyd, und filtrirt. RAMMELSBERG. — 3. Man leitet durch frischgefälltes und in Wasser vertheiltes gewässertes Schwefelzink schwefligsaures Gas; die Auflösung erfolgt schwierig und unter Abscheidung von Schwefel. RAMMELSBERG. (*Pogg.* 56, 305). — 4. Man löst Zink in wässriger schwefliger Säure. Hierbei entsteht schwefligsaures Zinkoxyd, welches herauskrystallisirt, und unterschwefligsaures, welches gelöst bleibt. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 442). $2Zn + 3SO^2 = ZnO,SO^2 + ZnO,S^2O^2$. — Wenn sich die schweflige Säure bei ihrer Wirkung auf das Zink zu sehr erhitzt, so entwickelt sich etwas Hydrothion, wodurch wieder etwas Zink gefällt wird. BERZELIUS. Die Krystalle, welche FOURCROY und VAUQUELIN (FOURCROY *Système* 5, 380) beim Auflösen von Zink in schwefliger Säure erhielten, scheinen schwefligsaures Zinkoxyd gewesen zu sein, dem in der Mutterlauge unterschwefligsaures anhing. Nach WÖHLER (*Jahresber.* 15, 155) liefert Zink mit gesättigter wässriger schwefliger Säure Schwefelzink und schwefelsaures

Zinkoxyd. — Das Salz lässt sich wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht in festem Zustande erhalten. Verdunstet man die farblose und geruchlose Lösung, welche durch Weingeist nicht gefällt wird, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im Vacuum, so fällt bei einer gewissen Concentration weifses Schwefelzink nieder, und es bleibt niederschwefelsaures Zinkoxyd gelöst. $2(ZnO,S^2O^2) = ZnS + ZnO,S^3O^5$.) Fordos u. Gélis (*Compt. rend.* 16, 1070; auch *J. pr. Chem.* 29, 288). Nach Rammelsberg entsteht hierbei unter Fällung von Schwefel eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd.

D. *Tiefschwefelsaures Zinkoxyd.* — Löslich. Fordos u. Gélis.

E. *Niederschwefelsaures Zinkoxyd.* — Bleibt beim Verdunsten des wässrigen unterschwefligsauren Zinkoxyds in der Lösung. Zersetzt sich bei der geringsten Erwärmung derselben, daher beim Abdampfen des wässrigen unterschwefligsauren Zinkoxyds zur Trockne, unter Freiwerden von schwefliger Säure, ein Gemeng von Schwefelzink, Schwefel und schwefelsaurem Zinkoxyd erhalten wird. Fordos u. Gélis.

F. *Schwefligsaures Zinkoxyd.* — Das Zinkoxyd löst sich in schwefliger Säure unter Wärmeentwicklung, und gibt kleine Krystalle von stechend styptischem Geschmack, wenig in Wasser, nicht in Weingeist löslich. Fourcroy u. Vauquelin. Die Lösung liefert beim Abdampfen perlglänzende Schuppen. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 29, 280). Die Lösung setzt beim Kochen ein basisches Salz ab, welches um so schwieriger löslich wird, je länger man kocht. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). — Die Krystalle sind $ZnO,SO^2 + 2Aq$. Fordos u. Gélis.

G. *Unterschwefelsaures Zinkoxyd.* — Man fällt unterschwefelsauren Baryt durch die angemessene Menge von Zinkvitriol, filtrirt und dampft ab. — Undeutliche, sehr herb schmeckende, luftbeständige Krystalle, beim Glühen 48,42 Proc. [20] schwefelsaures Zinkoxyd lassend, sehr leicht in Wasser löslich, und beim Kochen der Lösung in schwefelsaures Zinkoxyd übergehend. Heeren.

Krystallisirt.			Heeren.
ZnO	40,2	24,19	24,25
S^2O^5	72	43,32	43,51
6HO	54	32,49	32,24
$ZnO,S^2O^5 + 6Aq$	166,2	100,00	100,00

H. *Schwefelsaures Zinkoxyd.* — a. *Achtel.* — Fällt beim Verdünnen der concentrirten Lösung des halb-schwefelsauren Zinkoxyds mit mehr Wasser nieder. Sehr leichter, nach dem Trocknen lockerer Niederschlag. Er absorbirt nach dem Trocknen keine Kohlensäure. Geht bei längerem Stehen unter wässrigem einfach-schwefelsauren Zinkoxyd in viertel-saures Salz über. Zerfällt bei gelindem Glühen in ein Gemenge von Zinkoxyd und einfach-schwefelsaurem Zinkoxyd, welches sich durch Wasser ausziehen lässt. Löst sich nicht in Wasser. Schindler (*Mag. Pharm.* 31, 181).

			Schindler.
8ZnO	321,6	84,72	84,8
SO^3	40	10,54	10,6
2HO	18	4,74	4,6
$8ZnO,SO^3 + 2Aq$	379,6	100,00	100,0

b. *Sechstel.* — Bleibt bei der Behandlung von $NH^3 + ZnO,SO^3$ (III, 37) mit Wasser als weifses Pulver, welches beim Erhitzen 24,12 Proc. Wasser verliert und dann an der Luft wieder 8,4 Proc. anzieht. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 310).

Trocken.			Gewässert.			KANE.
6ZnO	241,2	85,77	6ZnO	241,2	64,98	64,22
SO^3	40	14,23	SO^3	40	10,78	10,96
			10HO	90	24,24	24,82
$6ZnO,SO^3$	281,2	100,00	+ 10Aq	371,2	100,00	100,00

c. *Viertel.* — Man glüht Zinkvitriol bis zur theilweisen Zersetzung und kocht mit Wasser aus. — 2. Man kocht wässrigen Zinkvitriol mit Zink oder Zinkoxyd. — 3. Man fällt Zinkvitriol durch eine unzureichende Menge Kali, und löst den ausgewaschenen lockeren Niederschlag in kochendem Wasser. In allen 3 Fällen schiefst das Salz beim Erkalten der heifsfiltrirten Lösung an. A. VOGEL. Die Weise 2 ist die sicherste; bei Weise 3 darf man nur wenig Kali zufügen, bei weiterem Zusatz fällt ein basischeres Salz nieder. KÜHN (*Schw.* 60, 337). Auch bei längerem Zusammenstellen einer Zinkvitriollösung mit Zink oder bei langsamem Verdunsten der Lösung des halb-sauren Salzes in einem Glase mit enger Oeffnung schiefst das Salz an. SCHINDLER. — Weifse glänzende undurchsichtige Schuppen, A. VOGEL; lange, zarte, biegsame, durchsichtige 4seitige Nadeln, an den Enden wie beim Zinkvitriol zugeschärft. SCHINDLER. Erscheint nach langsamem Trocknen als ein zartes, fett anzufühlendes Pulver, und nach raschem Trocknen gröfserer Mengen als eine etwas zähe, fettig anzufühlende [21] Masse von mattem, etwas muschligem Bruche. KÜHN. Luftbeständig. Die lufttrocknen Krystalle verlieren zwischen 100 und 125°, ohne zu schmelzen und zu zerfallen, 24,7 Proc. (8 At.) Wasser, während 2 At. bleiben. Zerfällt bei gelindem Glühen in Zinkoxyd und, durch Wasser ausziehbares, einfach-schwefelsaures Zinkoxyd. SCHINDLER. Kaum in kaltem und heifsem Wasser löslich, aber in kochender Zinkvitriollösung. KÜHN.

	At.	a		At.	b	
ZnO	4	160,8	73,49	4	160,8	67,91
SO^3	1	40	18,29	1	40	16,89
HO	2	18	8,22	4	36	15,20
		218,8	100,00		236,8	100,00

	At.	c		At.	d	
ZnO	4	160,8	58,95	4	160,8	55,29
SO^3	1	40	14,66	1	40	13,76
HO	8	72	26,39	10	90	30,95
		272,8	100,00		290,8	100,00

Nach SCHINDLER ist a das über 100°, d das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz; nach KÜHN ist b das etwas über 100°, und c das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz; nach GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 29) hat das Salz die Zusammensetzung von b.

d. *Halb.* — Wird in gelöstem Zustande erhalten: 1. Wenn man eine concentrirte Zinkvitriollösung längere Zeit mit Zink oder Zinkoxyd hinstellt; — 2. wenn man aus der einen Hälfte einer concentrirten Zinkvitriollösung das Oxyd fällt, und dieses mit der andern Hälfte zusammenbringt. Die Lösung liefert beim Verdunsten keine Krystalle; sie zersetzt sich beim starken Kochen, beim langsamen Verdunsten oder beim Verdünnen mit

viel Wasser unter Absatz des Salzes c. Sie wird durch Galläpfeltinctur gefällt. Zinkvitriol verliert durch Beimischung dieses Salzes seine Krystallisirbarkeit. SCHINDLER.

e. *Einfach.* — *Zinkvitriol, weifser Vitriol, Gallitzenstein, Vitriolum album s. Zinci.* — Das Zink löst sich in erhitztem Vitriolöl unter Entwicklung schwefliger Säure auf, in verdünnter Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung. Nicht blofs löst sich reines Zink langsamer als unreines, sondern nach BARBOT (*J. Chim. med.* 17, 655) kommt es auch auf die Aggregation an. Zink, welches sich schwierig löst, liefert gar kein Gas mehr, wenn man es geschmolzen in Wasser granulirt; wird dieses aber wieder geschmolzen und in Tafeln gegossen, so gibt es viel Gas. — 1 Th. Vitriolöl, mit 80 Th. Wasser verdünnt, löst weniger Zink auf, wenn 1 Th. Salpetersäure beigefügt ist, als ohne diese, BIGRON; nach DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 450), weil dann ein Theil der Schwefelsäure durch Ammoniak gesättigt wird; es entwickelt sich dabei immer auch Wasserstoffgas, bei gröfseren Mengen von Salpetersäure jedoch Stickoxydgas. — Das Zinkoxyd vereinigt sich mit Vitriolöl unter starker Wärmeentwicklung. CADET (*Taschenb.* 1782, 26). — Das Salz wird im Grofsen dargestellt durch Rösten und nachheriges Auslaugen Schwefelzink enthaltender Erze und Abdampfen der Lauge bis zur Krystallisation. — Durch Schmelzen des Salzes in seinem Krystallwasser, Umrühren in [22] hölzernen Trögen mit hölzernen Schaufeln bis zum Krystallisiren, und Einpressen in Kisten erhält der käufliche Zinkvitriol das Ansehen des Hutzuckers. Er ist mit den (III, 5) genannten Stoffen verunreinigt, und lässt sich von ihnen durch die (III, 6—7) angegebenen Mittel befreien, nur nicht von der schwefelsauren Bittererde. Der Zinkvitriol von Goslar hält: ZnO 15,00; MgO 5,10; MnO 3,24; FeO 0,30; SO^3 29,04; Aq 47,00 (Verlust 0,32). WITTSTEIN (*Repert.* 55, 193). — Im Kleinen wird der Zinkvitriol durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Reinigung desselben: (III, 6—8). — Durch Erhitzen der Krystalle nicht bis zum Glühen erhält man das wasserfreie Salz. Dieses ist weifs, zerreiblich, von ungefähr 3,40 spec. Gew., KARSTEN, und von säuerlich styptischem Geschmacke. — Beim Glühen für sich wird es unter Entwicklung von trockner Schwefelsäure, schwefliger Säure und Sauerstoffgas erst zu Salz c, dann, in anfangender Weifsglühhitze, zu reinem Zinkoxyd. Mit überschüssiger Kohle schwach geglüht, entwickelt es 2 Maafs schwefligsaures auf 1 M. kohlensaures Gas und lässt Zinkoxyd, mit Kohle und Spuren von Zink und Schwefelzink gemengt, woraus dann bei heftigerem Glühen Zink reducirt wird. Wird aber das Gemeng in einer Porcellanretorte rasch zum Weifsglühen erhitzt, so entwickelt es blofs anfangs schwefligsaures Gas, aber, sobald es stark glüht, blofs Kohlenoxydgas mit wenig kohlensaurem Gas, während Schwefelzink bleibt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 432; auch *J. pr. Chem.* 11, 65). Wasserstoffgas verwandelt das glühende Salz in Zinkoxyd-Schwefelzink. ARFVEDSON. ⌈Kohlenoxydgas in Zinkoxyd. STAMMER. L.⌉ Das mit Schwefel gemengte Salz entwickelt bei erst schwachem, dann starkem Glühen in einer irdenen Retorte viel schwefligsaures Gas und lässt Schwefelzink, mit noch etwas schwefelsaurem Zinkoxyd gemengt. VAUQUELIN, GAY-LUSSAC. Das Salz zersetzt sich mit wässrigem Salmiak in schwefelsaures Zinkoxydammoniak und in salzsaures Zinkoxyd, und mit wässrigem Salpeter in schwefelsaures Zinkoxydkali und salpetersaures Zinkoxyd. KARSTEN. Es wird durch wässrige Salzsäure nur gelöst, nicht zersetzt. KANE.

	Trocken.		Wenzel.	Smithson-Tennant.	Thomson.
ZnO	40,2	50,12	46,19	50	52,20
SO^3	40	49,88	53,81	50	47,77
ZnO,SO^3	80,2	100,00	100,00	100	99,97

Verbindungen mit Wasser. Das durch Glühen entwässerte Salz nimmt das Wasser beim Befeuchten damit unter Wärmeentwicklung auf. Graham. Es zieht in 3 Wochen aus mit Wasserdampf gesättigter Luft noch etwas mehr als 7 At. Krystallwasser an, Brandes; es zieht, fein gepulvert, aus der Luft im Sommer in 10 Tagen 76,9 Proc. (7 At.) Wasser an, dann nichts mehr. v. Blücher.

α. Einfach-gewässert. — Bleibt beim Trocknen des siebenfach-gewässerten Salzes an der Luft bei 100° oder im Vacuum neben Vitriolöl bei 20° zurück. Schindler, Graham. [23] Scheidet sich aus der kochend gesättigten Lösung des Zinkvitriols in Wasser beim Erkalten in Krystallkörnern ab. Graham. Verliert sein 1 At. Wasser noch nicht bei 205°, aber nahe bei 238°, Graham; bei dieser Temperatur wird jedoch zugleich ein wenig Schwefelsäure verflüchtigt. Thomson (*Ann. Phil.* 26, 364), Schindler.

ZnO	40,2	45,07
SO^3	40	44,84
HO	9	10,09
$ZnO,SO^3 + HO$	89,2	100,00

β. Zweifach-gewässert. — 1. Die Krystalle des 7fach-gewässerten Salzes zerfallen bei 50° unter Verlust von 31,4 Proc. Wasser zu einem weifsen Pulver. Schindler. — 2. Auf einer mit Schwefelsäure übersättigten Lösung des Zinkvitriols, nahe bei 100° abgedampft, bildet sich eine Salzrinde, mit dichten wasserhellen Krystallen besetzt, die in kaltem Wasser sogleich undurchsichtig werden, Schindler; ebenso gibt die concentrirte Lösung des Zinkvitriols, in der Siedhitze mit Vitriolöl versetzt, ein Krystallpulver von derselben Zusammensetzung (nur von anhängender Schwefelsäure verunreinigt), welches sich bei der Digestion mit Weingeist von 0,856 spec. Gew. in 5fach-gewässertes Salz verwandelt. Kühn. — 3. Das Pulver des 7fach-gewässerten Salzes verwandelt sich beim Kochen mit absolutem Weingeist in einen rauhen Sand von zweifach-gewässertem. Kühn.

			Kühn. (2)	Kühn. (3)
ZnO	40,2	40,94	39,11	41,29
SO^3	40	40,73	41,89	41,21
2HO	18	18,33	19,00	17,53
$ZnO,SO^3 + 2Aq$	98,2	100,00	100,00	100,03

γ. Drittehalb-gewässert. — Eine concentrirte wässrige Lösung des Zinkvitriols, etwas freie Säure haltend, längere Zeit hingestellt, liefert bei 0° neben Krystallen des 7fach-gewässerten Salzes, das Salz γ in undurchsichtigen luftbeständigen Rhomboedern, welche beim Erhitzen ohne Schmelzung ihr Wasser verlieren. Anthon (*J. pr. Chem.* 10, 352). vgl. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 367).

			Anthon.
2ZnO	80,4	35,99	36,00
$2SO^3$	80	35,81	36,19
7HO	63	28,20	27,81
$(ZnO,SO^3 + 2Aq) + (ZnO,SO^3 + 5Aq)$	223,4	100,00	100,00

δ. *Fünffach-gewässert.* — 1. Die Lösung des Zinkvitriols, zwischen 40 und 50° abgedampft, bedeckt sich mit einer, aus diesem Salze bestehenden, Rinde. Schindler. — 2. Das feingepulverte 7fach-gewässerte Salz, mit Weingeist von 0,856 spec. Gew. gekocht, liefert einen gleichförmigen Brei, der dann zu einer harten, krystallischen Masse von fettglänzendem Bruche gesteht. Ganze Zinkvitriolkrystalle werden [24] in kaltem Weingeist langsam durch und durch undurchsichtig, in kochendem sogleich. Kühn.

			Kühn. (2)	Schindler. (1)
ZnO	40,2	32,11	32,05	64
SO^3	40	31,95	31,03	
5HO	45	35,94	36,92	36
$ZnO,SO^3 + 5Aq$	125,2	100,00	100,00	100

ε. *Sechsfach-gewässert.* — Schiefst aus der wässrigen Lösung bei einer Temperatur über 30° in schiefen rhombischen Säulen an. Ein Krystall des 3fach-gewässerten Salzes, über 52° erwärmt, wird undurchsichtig, weil er sich in ein Aggregat kleiner Krystalle des 6fach-gewässerten Salzes verwandelt. Mitscherlich. Auch hier gilt die (II, 217) gegebene Berichtigung.

ζ. *Siebenfach-gewässert.* — Dieses ist die gewöhnliche Form des Zinkvitriols. — Schiefst aus der wässrigen Lösung unter 30° an. Grofse, wasserhelle Säulen des 2- u. 2-gliedrigen Systems. *Fig.* 73; u' : u = 91° 7'; u' : m = 135° 33'; u' : t = 134° 27'; u' : der Fläche darüber = 128° 58'; y : m = 120°; i : t = 119° 23'; spaltbar nach t. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 437). Spec. Gew. 2,036 Mohs. Die Krystalle verwittern schwach an der Luft; bei 100° verlieren sie 37,315 (6 At.), dann bei gelindem Glühen noch 6,965 (1 At.) Wasser. Kühn. Die Krystalle, mit kochendem Wasser übergossen, werden unter Knistern undurchsichtig. Schindler. 1 Th. der Krystalle löst sich in 0,923 Wasser von 17,5° zu einer Lösung von 1,4353 spec. Gew. Karsten; heifses Wasser löst noch mehr. Auch heifser Weingeist, selbst absoluter, löst eine Spur. Kühn.

			Mitscherlich.	Thomson.	Kühn.
ZnO	40,2	28,07	55,24	28,95	28,02
SO^3	40	27,93		27,64	27,70
7HO	63	44,00	44,76	43,41	44,28
$ZnO,SO^3 + 7Aq$	143,2	100,00	100,00	100,00	100,00

f. *Zweifach-schwefelsaures Zinkoxyd.* — Zufällig erhalten. Wasserhelle, schief rhombische Säulen. *Fig.* 81 mit f-Fläche und einigen andern. u' : u = 111°; i : u' oder u = 106°; i : f nach hinten = 118°. Schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelsäure-haltendem Wasser, und lässt beim Glühen 40 Proc. einfach-saures Salz. Löst sich etwas schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser. v. Kobell (*J. pr. Chem.* 28, 492).

			Kobell.
ZnO	40,2	19,98	20,00
$2SO^3$	80	39,76	39,66
$9HO$	81	40,26	40,34
$ZnO,2SO^3 + 9Aq$	201,2	100,00	100,00

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelzink.* — Zinksalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen gelbweifsen Niederschlag, der beim Trocknen blass rothgelb und durchscheinend wird. Berzelius.

[25] K. *Schwefelphosphor-Schwefelzink.* — Schwefelzink, durch Fällung eines Zinksalzes mit Hydrothion-Ammoniak und Glühen des Niederschlags in einem Strom von Hydrothiongas dargestellt, wird in der ersten von 2 Kugeln, welche an eine Glasröhre geblasen sind, mittelst des Stechhebers mit Einfach-Schwefelphosphor übergossen, und in einem Strom von Wasserstoffgas sehr behutsam, zuletzt bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelphosphors, erhitzt. Wenn durch zu starke Hitze die rothe Masse wieder weifs werden wollte, so lässt man erkalten, bis der Schwefelphosphor die Masse wieder durchdrungen hat, und erwärmt dann von Neuem. — Schön mennigrothes Pulver. — Zerfällt bei der Destillation noch unter der Glühhitze in Schwefelphosphor, welcher als blassgelbe Flüssigkeit übergeht, und zurückbleibendes weifses Schwefelzink. Entzündet sich leicht, und lässt, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, geschmolzenes einfach-phosphorsaures Zinkoxyd. Es löst sich in Salzsäure unter reichlicher Hydrothionentwicklung und unter Abscheidung von rothem pulverigen Zweidrittel-Schwefelphosphor. Berzelius (*Ann. Pharm.* 46, 150).

			Berzelius.
$2ZnS$	96,4	43,31	45
$3P$	94,2	42,32	55
$2S$	32	14,37	
$2ZnS,P^3S^2$	222,6	100,00	100

Zink und Selen.

A. *Selen-Zink.* — Die Verbindung erfolgt sehr unvollständig durch Zusammenschmelzen, wobei sich nach dem Verdampfen des Selens nur ein schwefelgelber Ueberzug von Selen-Zink auf dem Zink zeigt, jedoch leicht, unter Explosion, wenn man Selendämpfe über rothglühendes Zink leitet. — Citrongelb, pulverig. — Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Zink unter Salpetergasentwicklung auf; das sich zuerst abscheidende Selen löst sich dann beim Erwärmen als selenige Säure. Berzelius.

Gewässertes Selen-Zink oder *Hydroselen-Zinkoxyd.* — Wässriges Hydroselen-Kali gibt mit Zinksalzen einen blassrothen Niederschlag, welcher an der Luft durch Zersetzung des Hydroselens dunkler roth wird; nicht in Wasser löslich. Berzelius.

B. *Selenigsaures Zinkoxyd.* — a. *Einfach.* — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Schmilzt in der Hitze unter Wasserverlust zu einer gelben, durchsichtigen, nach dem Erkalten weifsen Masse von krystallischem Bruch. Dieselbe geräth bei schwacher Weifsglühhitze

ins Kochen, und verwandelt sich unter Sublimation von seleniger Säure in ein unschmelzbares, nicht weiter zersetzbares *basisches Salz*.

b. *Zweifach*. — Durch Auflösen von a in seleniger Säure. Durchsichtige, rissige, gummiartige, leicht in Wasser lösliche Masse. BERZELIUS.

⌈c. *Vierfach*. — Legt man reine Zinkdrehspäne oder Zinkblech in eine etwas concentrirte wässrige Lösung von seleniger Säure, so überzieht sich das Metall mit einer dünnen Schicht von reducirtem Selen, und die Lösung enthält vierfach-selenigsaures Zinkoxyd. ⌈Wasserzersetzung findet hierbei nicht statt. L.⌉ Wird die Lösung im Vacuum über Vitriolöl zum Syrup eingedampft und dann eine Woche ruhig stehen gelassen, so gibt sie grofse gelbe Krystalle, die dem einfach-chromsauren Kali sehr ähnlich sind. — Schiefe Rhomboidsäulen mit Abstumpfungen der Randkanten und häufig der stumpferen Seitenkanten; gewöhnlich zu Zwillingen vereinigt. Luftbeständig, in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist farblos; schmeckt stark sauer, wird durch Säuren nicht verändert; trübt sich beim Erhitzen, indem sich das Salz in selenige Säure und einfach-selenigsaures Zinkoxyd zersetzt. Auf gleiche Weise werden die Krystalle bei 30° oder 40° zersetzt, indem sie weifs und undurchsichtig werden; in stärkerer Hitze schmelzen sie und zersetzen sich in überdestillirendes Wasser, sublimirende selenige Säure und zurückbleibendes basisches oder neutrales Salz, je nach der Hitze.

			WÖHLER.
ZnO	40,2	13,97	14,86
$4SeO^2$	224,0	76,72	76,03
3 HO	70,0	9,31	9,10
$ZnO,4SeO^2 + 3Aq$	291,2	100,00	99,99

Lässt sich als ein Doppelsalz von seleniger Säure mit Zinkoxyd und Wasser betrachten. $ZnO,4SeO^2 + 3HO = ZnO,SeO^2 + 3HO,SeO^2$. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 63, 279). W.⌉

[26] C. *Selensaures Zinkoxyd*. — $ZnO,SeO^3 + 7Aq$. Die zum 4gliedrigen System gehörenden Krystalle sind mit denen des schwefelsauren und des selensauren Nickeloxyds isomorph. *Fig.* 37; $e : e^{11} = 138° 53'$; spaltbar nach der Entscheitelungsfläche p. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 144).

Zink und Iod.

A. *Iod-Zink*. — Beide Stoffe vereinigen sich leicht, unter schwacher Wärmeentwicklung, zu einer farblosen, leicht schmelzbaren Materie, die sich beim Erhitzen in schönen 4seitigen Nadeln sublimirt. GAY-LUSSAC. — Aus der wässrigen Lösung schiefst das Iodzink beim Abdampfen und Erkälten in Oktaedern an, BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 610), und beim langsamen Verdunsten unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl in wasserfreien Cubo-Oktaedern, RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 665). — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft in Zinkoxyd und Ioddampf. GAY-LUSSAC. Zieht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft neben Wasser auch Sauerstoff an, und zersetzt sich. BUCHNER (*Repert.* 66, 204). Gibt mit Vitriolöl schweflige Säure, Iod und schwefelsaures Zinkoxyd. Liefert mit den Iodmetallen der Alkalien schnell zerfliefsende Krystalle. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
Zn	32,2	20,35	20,347
J	126	79,65	
ZnJ	158,2	100,00	

Wässriges Iodzink oder *Hydriod-Zinkoxyd*. — Das Iodzink zerfliefst an der Luft. Dieselbe Lösung erhält man durch Zusammenbringen von Zink, Iod und Wasser bis zur Entfärbung. Farblose, etwas säuerliche Flüssigkeit, 24 Proc. Oxyd auf 76 Hydriod haltend. GAY-LUSSAC. Die sehr concentrirte Lösung [mit Oxyd überladen?] lässt bei der Verdünnung mit Wasser gallertartiges Zinkoxydhydrat, frei von Iod, fallen. RAMMELSBERG.

B. *Zinkoxyd-Iodzink*. — Die durch längere Digestion von Zink mit Iod und Wasser erhaltene Flüssigkeit, heifs filtrirt, trübt sich beim Erkalten unter Absatz dieser Verbindung. W. MÜLLER (*J. pr. Chem.* 26, 441).

C. *Wässriges Zweifach-Iodzink* oder *hydriodiges Zinkoxyd*. — Das wässrige Iodzink nimmt unter brauner Färbung noch eben so viel Iod auf, wie es bereits enthält. BAUP.

D. *Iod-Zinkoxyd?* — Zinkoxyd, mit Iod bis zu 200° erhitzt, nimmt Iod auf, das sich bei Zusatz von Säure abscheidet. GROUVELLE.

E. *Iodsaures Zinkoxyd*. — Wässrige Iodsäure wirkt anfangs auf Zink unter Aufbrausen ein, doch hört dieses wegen Bildung eines schwer löslichen Salzes bald auf. CONNELL (*N. Edinb. Phil. J.* 11, 72). Iodsäure und iodsaures Kali fällen nach einiger Zeit den Zinkvitriol. PLEISCHL. — Man mischt die Lösung von 1 At. Zinkvitriol mit der von 1 At. [27] iodsaurem Natron, dampft zur Trockne ab, und zieht das schwefelsaure Natron durch Wasser aus. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 563). — Kleine Krystallkörner, oder Krystallpulver. — Entwickelt beim Glühen Ioddampf und Sauerstoffgas unter Sublimation von etwas nadelförmigem Iodzink, und lässt Zinkoxyd, mit sehr wenig, durch Wasser ausziehbarem, Iodzink gemengt. RAMMELSBERG. Schmilzt und verpufft schwach auf glühenden Kohlen. BERZELIUS. Löst sich in 114 Th. Wasser von 15°, in 76 Th. kochendem; löst sich auch in Salpetersäure und Ammoniak. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
ZnO	40,2	17,93	91,78
JO^5	166	74,04	
2HO	18	8,03	8,22
$ZnO,JO^5 + 2 Aq$	224,2	100,00	100,00

Zink und Brom.

A. *Brom-Zink*. — Selbst das erhitzte Zink, auf welches man Brom tröpfelt, nimmt es nicht auf. LÖWIG. — 1. Man leitet Bromdampf über glühendes Zink, bis es in eine farblose Flüssigkeit verwandelt ist. BERTHEMOT. — 2. Man löst Zink in wässrigem Hydrobrom, was unter Wasserstoffgasentwicklung erfolgt, BALARD, dampft ab, und unterwirft den Rückstand der Sublimation. LÖWIG. — Sublimirt sich in weifsen Nadeln, zu einer hellgelben (farblosen, BERTHEMOT) Flüssigkeit schmelzbar. LÖWIG. Schmeckt süfs und styptisch. Wird durch Salpetersäure zersetzt. BERTHEMOT.

			BERTHEMOT.
Zn	32,2	29,11	29,25
Br	78,4	70,89	70,75
ZnBr	110,6	100,00	100,00

Gewässertes Bromzink oder *Hydrobrom-Zinkoxyd.* — Das Bromzink zerfliefst rasch an der Luft, LÖWIG, und erhitzt sich stark mit Wasser, BERTHEMOT. Die farblose Lösung liefert beim Abdampfen kleine Krystalle, LÖWIG; bis zur Salzhaut abgedampft, gesteht sie beim Erkalten zu einer aus undeutlichen Krystallen bestehenden Masse, BERTHEMOT; im Vacuum verdunstet, liefert sie keine Krystalle, sondern erstarrt zu einer oberflächlich verwitterten, sehr zerfliefslichen Masse, RAMMELSBERG. — Das Bromzink löst sich auch in Ammoniak, Salzsäure, Essigsäure, Weingeist und Aether. BERTHEMOT.

Wässriges Brom löst langsam etwas Zinkoxyd auf; die Lösung wirkt nicht bleichend, sondern enthält Bromzink und bromsaures Zinkoxyd. BALARD (*J. pr. Chem.* 4, 177).

B. *Bromsaures Zinkoxyd.* — Durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in wässriger Bromsäure und Abdampfen erhält man luftbeständige Oktaeder mit Würfelflächen. Sie verwittern im Vacuum neben Vitriolöl. Sie schmelzen über 100°, verlieren aber ihr Krystallwasser erst bei 200° völlig, bei welcher Temperatur sie sich jedoch vollständig in Bromdampf, [28] Sauerstoffgas und sehr lockeres Zinkoxyd zersetzen. Sie lösen sich in 1 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 90).

			RAMMELSBERG.
ZnO	40,2	18,91	16,44
BrO^5	118,4	55,69	58,31
6HO	54	25,40	25,25
$ZnO,BrO^5 + 6 Aq$	212,6	100,00	100,00

Zink und Chlor.

A. *Chlor-Zink.* — *Zinkbutter, Butyrum Zinci.* — 1. Dünne Blättchen Zink verbrennen in Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur mit weifsem Lichte zu Chlorzink. H. DAVY. Zink, in einem Strom von trocknem Chlorgas nahe bis zum Schmelzen erhitzt, nimmt es unter lebhaftem Funkensprühen auf. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt 1 Th. Zinkfeile mit 2 Quecksilbersublimat. POTT. — 3. Man bereitet eine wässrige Lösung des Chlorzinks (s. u.), dampft zur Trockne ab, und erhitzt den Rückstand in einer Glasröhre mit enger Mündung bis zum Rothglühen. J. DAVY (*Schw.* 10, 331). Bei der sehr hohen Temperatur, welche zur völligen Entwässerung nöthig ist, entweicht Salzsäure, und dem Chlorzink mischt sich Zinkoxyd bei. MOUSSON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 240). — 4. Man glüht die zur Trockne abgedampfte Lösung in einer Retorte bis zum Ueberdestilliren des Chlorzinks. POTT, BRANDT. — 5. Man destillirt 1 Th. Zinkoxyd mit 2 Th. Salmiak bei gewechselter Vorlage. LESAGE. — 6. Man destillirt entwässerten Zinkvitriol mit gleichviel Kochsalz (*Crell chem. J.* 1, 116).

Weifslichgrau, halbdurchsichtig, weich wie Wachs; schmilzt nach H. DAVY etwas über 100°, nach J. DAVY vor dem matten Rothglühen, und wird beim Erkalten erst zähe, dann fest. Sublimirt sich in der Glühhitze in weifsen Nadeln. — Schmeckt, auch in verdünntem

Zustande, brennend und ekelerregend. PAPENGUTH. — Zerfällt in der Wärme mit Phosphorwasserstoffgas in salzsaures Gas und Phosphorzink. H. ROSE. Entwickelt mit kaltem Vitriolöl rasch alle Salzsäure, während schwefelsaures Zinkoxyd bleibt. A. VOGEL. — Geht mit Salmiak und Chlorkalium Verbindungen ein.

			J. DAVY.	Oder:			WENZEL.
Zn	32,2	47,63	50	ZnO	40,2	59,47	57,56
Cl	35,4	52,37	50	Cl—O	27,4	40,53	42,44
ZnCl	67,6	100,00	100		67,6	100,00	100,00

Gewässertes Chlorzink oder *salzsaures Zinkoxyd.* — Das Chlorzink zerfliefst an der Luft. — Das Zink löst sich in wässriger Salzsäure, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu einer farblosen Flüssigkeit auf. (*Schema* 9.) Man kann auch Zinkvitriollösung durch salzsauren Kalk fällen, das Filtrat abdampfen, und von dem noch niedergefallenen Gyps scheiden. PAPENGUTH (*Scher. Ann.* 2, 143). — Die Lösung, bis zur Syrupdicke abgedampft, und, weil sie dabei etwas Säure [29] verliert, mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt, liefert kleine, höchst zerfliefsliche Oktaeder. SCHINDLER.

		Krystallisirt.	SCHINDLER.
Zn	32,2	42,04	39,80
Cl	35,4	46,21	43,81
HO	9	11,75	16,39
ZnCl + Aq	76,6	100,00	100,00

Zinnoxydul, Bleioxydhydrat und Quecksilberoxyd fällen aus wässrigem salzsauren Zinkoxyd in der Siedhitze alles Zink, wohl als Zinkoxyd-Chlorzink. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 251).

B. *Zinkoxyd-Chlorzink* oder *basisch salzsaures Zinkoxyd.* — a. Beim Abdampfen des wässrigen Chlorzinks bis zur Syrupdicke entweicht Salzsäure; der Syrup gesteht daher beim Erkalten gallertartig, wohl durch Ausscheidung eines noch basischeren Salzes, welches sich bei jedesmaligem Erwärmen wieder löst. Wasser gibt mit dem Syrup einen weifsen voluminosen Niederschlag, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Galläpfeltinctur gefällt. SCHINDLER. Eine ähnliche, durch Wasser fällbare, Lösung erhält man durch Sättigen warmer concentrirter Salzsäure mit Zinkoxyd.

b. ZnCl,3ZnO. — 1. Man kocht ziemlich concentrirtes wässriges Chlorzink mit Zinkoxyd, und filtrirt; beim Erkalten fällt die Verbindung nieder. — 2. Man fällt salzsaures Zinkoxyd durch eine unzureichende Menge von Ammoniak, und digerirt den Niederschlag mit der Flüssigkeit. Nach (1) feine, perlglänzende Oktaeder, nach (2) zartes weifses Pulver. Löst sich wenig in Wasser, besser in wässrigem Chlorzink, leicht in Säuren und ätzendem Ammoniak oder Kali. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 45).

			SCHINDLER.
ZnCl	67,6	32,78	32,5
3ZnO	120,6	58,49	58,8
2HO	18	8,73	8,7
ZnCl,3ZnO + 2Aq	206,2	100,00	100,0

Die von SCHINDLER analysirte Verbindung scheint bei 100° getrocknet zu sein; die bei 38° getrocknete hält 4 At. Wasser. KANE.

c. ZnCl,6ZnO. — 1. Scheidet sich bei der Zersetzung von NH^3,ZnCl oder von NH^3,2ZnCl durch Wasser ab. — 2. Fällt nieder, wenn man zu wässrigem Chlorzink so lange Ammoniak fügt, bis sich ein Theil des Niederschlags wieder löst. — Weifses, geschmackloses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Entwickelt beim Glühen Wasser und Chlorzink, und lässt einen Rückstand, aus welchem Wasser Chlorzink zieht, während eine noch Oxyd-reichere Verbindung bleibt. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 296).

Bei 82° getrocknet.			KANE.
ZnCl	67,6	18,63	19,13
6ZnO	241,2	66,48	65,85
6HO	54	14,89	15,02
ZnCl,6ZnO + 6 Aq	362,8	100,00	100,00

Die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Verbindung hält 23,25 Proc. (10 At.) Wasser; die bei hoher Temperatur getrocknete zieht an [30] der Luft 15 Proc. (4 At.) Wasser an, die sich bei 100° nicht austreiben lassen. KANE.

d. ZnCl,9ZnO. — 1. Fällt beim Verdünnen des Syrups a mit Wasser nieder. — 2. Wird, jedoch etwas Ammoniak-haltend, dargestellt durch Fällen des wässrigen Chlorzinks mit unzureichendem Ammoniak, und baldiges Filtriren. SCHINDLER. — 3. Man fügt so lange Kali zu wässrigem Chlorzink, bis das Gemisch anfängt alkalisch zu reagiren. KANE. — Sehr zartes weifses Pulver. Lässt sich durch Kochen mit kohlensaurem Kali nicht völlig von Chlor befreien. Geht bei der Digestion mit wässrigem Chlorzink in die Verbindung b über. Löst sich nicht in Wasser, schwieriger, als b in Ammoniak, aber leicht in Säuren. SCHINDLER.

			SCHINDLER (1).
ZnCl	67,6	14,81	14,41
9ZnO	361,8	79,27	79,88
3HO	27	5,92	5,71
ZnCl,9ZnO + 3 Aq	456,4	100,00	100,00

Das nach (3) erhaltene Salz hält 5,92 Proc. Chlor und 22,68 (14 At.) Wasser; nach völligem Austrocknen zieht es an der Luft 4 At. an. KANE.

C. *Unterchlorigsaures Zinkoxyd.* — Die Lösung des Zinkoxyds in wässriger unterchloriger Säure zersetzt sich, wenn sie überschüssige Säure hält, von selbst in Sauerstoffgas, wenig Chlorgas, Chlorzink und chlorsaures Zinkoxyd; aber auch bei Ueberschuss von Zinkoxyd lässt sie sich nicht ohne Zersetzung abdampfen, und beim Erhitzen entwickelt sie unterchlorige Säure, wahrscheinlich mit etwas Sauerstoffgas, und setzt ein weifses, perlglänzendes Oxychloret ab, welches von selbst in Chlorzink, chlorsaures Zinkoxyd, Sauerstoffgas und wenig Chlorgas zerfällt. BALARD. — Zinkvitriol, mit überschüssigem unterchlorigsauren Kalk gemischt, gibt einen aus Zinkoxyd und schwefelsaurem Kalk bestehenden Niederschlag, und eine Flüssigkeit, welche kein Zinkoxyd, sondern unterchlorigsauren Kalk mit überschüssiger Säure hält. BALARD. — 1 At. wässriges Chlor löst 1 At. Zinkoxyd. Die wasserhelle Lösung entfärbt selbst nach viertelstündigem Kochen noch stark die Indigtinctur; beim Abdampfen zur Trockne zerfällt sie in Chlorgas und Zinkoxyd. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 37). Die Lösung zerfällt bei der Destillation in etwas unterchlorige Säure, welche übergeht, in gelöst bleibendes Chlorzink und niederfallendes Oxychloret. BALARD.

D. *Chlorsaures Zinkoxyd.* — 1. Man löst kohlensaures Zinkoxyd in wässriger Chlorsäure. Metallisches Zink löst sich in der Säure ohne [unter

schwachem] Aufbrausen zu salzsaurem und chlorsaurem Zinkoxyd auf. VAUQUELIN. — 2. Man leitet Fluorciliciumgas durch in Wasser vertheiltes kohlensaures Zinkoxyd, kocht die filtrirte Lösung mit der angemessenen Menge von chlorsaurem Kali, und filtrirt vom Fluor-Siliciumkalium ab. O. HENRY (*J. Pharm.* 25, 269). — Das chlorsaure Zinkoxyd krystallisirt, wie es scheint, in Oktaedern; schmeckt sehr herb. — Zersetzt sich auf glühenden Kohlen mit gelblichem [31] Lichte, ohne eigentliche Verpuffung. Mit Schwefelsäure färbt es sich gelblich, und riecht dann nach Chloroxyd, ohne die salpetersaure Silberauflösung zu fällen. In Wasser und Weingeist löslich. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 113).

E. *Ueberchlorsaures Zinkoxyd.* — 1. Durch Fällen des überchlorsauren Baryts mit Zinkvitriol, und Abdampfen des Filtrats. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305). — 2. Wird wie das chlorsaure Kali nach Weise (2) erhalten. Auf das aus 5 Th. Zinkvitriol durch überschüssiges kohlensaures Natron gefällte kohlensaure Zinkoxyd kommen, nach seiner Umwandlung in Fluor-Siliciumzink, 4 Th. überchlorsaures Kali. Das bis zum Syrup abgedampfte Filtrat liefert an einem warmen Orte Krystalle. O. HENRY. Büschelförmig vereinigte Säulen, zerfliefslich, in Weingeist löslich. SERULLAS.

Zink und Fluor.

A. *Fluor-Zink.* — Flusssaures Kali, mit Zinkvitriolauflösung vermischt, erregt einen gallertartigen Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weifses, geschmackloses Pulver verwandelt. Dasselbe erhält man beim Digeriren der wässrigen Flusssäure mit überschüssigem Zink. GAY-LUSSAC u. THENARD. Schiefst aus der Auflösung in wässriger Flusssäure beim Abdampfen in kleinen, weifsen, undurchsichtigen Krystallen an, vom Geschmack der Zinksalze. Löst sich schwierig in reinem Wasser, etwas leichter in Flusssäure-haltendem, so wie in Salz- und Salpeter-Säure; leicht in wässrigem Ammoniak; liefert mit den Fluormetallen der Alkalien farblose, schwer lösliche Verbindungen. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 26).

Wässriges flusssaures Fluorzink oder *saures flusssaures Zinkoxyd.* — Durch Auflösen des Fluorzinks in wässriger Flusssäure; durch Auflösen des Zinks in überschüssiger wässriger Flusssäure, unter Wasserstoffgasentwicklung. SCHEELE, GAY-LUSSAC u. THENARD.

C. *Fluor-Boronzink* oder *flusssaures Boraxsäure-Zinkoxyd.* — ZnF,BF^3. — Man löst Zink in wässriger 4fach-flusssaurer Boraxsäure, bis sich in der Kälte kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Die Auflösung gibt beim Abdampfen einen Syrup, welcher in der Kälte gesteht und an der Luft zerfliefst. BERZELIUS.

Zink und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Zink?* — Ein langer Glastrog hält Wasser mit Salmiakstücken; in das eine Ende desselben taucht ein Platindraht, welcher vom —Pol einer 6paarigen Grove'schen Batterie (I, 382) kommt; in das andere Ende eine Zinkkugel, welche mit dem +Pol verbunden ist. Am —Draht setzt sich bald eine schwammige blättrige Masse ab, von der Farbe des Graphits, welche wächst und sich vermöge der anhängenden Gasblasen erhebt. Auf dem Filter mit Wasser gewaschen, und bei gelinder Wärme getrocknet, erscheint sie grau, ohne Metallglanz, von 4,6 spec. Gew., und die Elektricität leitend. — 5 Gran der

[32] Substanz entwickeln beim Glühen 0,73 Cubikzoll engl. eines Gemenges von 3 bis 4 Maafs Stickgas auf 1 M. Wasserstoffgas; da das zuletzt, beim Glühen entwickelte Gas am meisten Wasserstoffgas hält, so scheint dieses von der Zersetzung noch anhängenden Wassers herzurühren, denn es setzt sich auch Feuchtigkeit in der Röhre ab. Der geglühte Rückstand zeigt sich ohne Aenderung der Farbe zusammengezogen. — Das Stickstoffzink löst sich in wässrigen Säuren gleich Zink, aber dem entwickelten Wasserstoffgas ist ein wenig Stickgas beigemengt. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 98; auch *Pogg.* 54, 101).

B. *Salpetersaures Zinkoxyd.* — a. *Achtel.* — 1. Man erhitzt das Salz c, bis es beinah fest ist. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 137). Schmelzt man das Salz c bis zur Entwicklung eines Theils der Säure, so erscheint es anfangs noch klar. (Die Masse löst sich nach dem Erkalten unter Rücklassung eines weifsen basischen Salzes.) Bei stärkerem Säureverlust erscheint die geschmolzene Masse trübe, und lässt, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, ein gelbliches Pulver von Salz a. SCHINDLER. — 2. Man fällt das Salz c durch eine unzureichende Menge Ammoniak. GROUVELLE. Der Niederschlag hält etwas Ammoniak. SCHINDLER.

			GROUVELLE (1).	SCHINDLER (1).	GROUVELLE (2).
8ZnO	321,6	81,71	81,69	81,70	78,13
NO^5	54	13,72	13,75	13,76	13,13
2HO	18	4,57	4,56	4,54	8,74
$8ZnO,NO^5 + 2Aq$	393,6	100,00	100,00	100,00	100,00

Das nach (2) erhaltene Salz enthält 4 At. Wasser. GROUVELLE.

b. *Viertel.* — Das Salz a, mit der Lösung des Salzes c digerirt, schwillt auf, wird weifs, und erscheint nach dem Trocknen sehr locker. SCHINDLER.

			SCHINDLER.
4ZnO	160,8	69,07	68,90
NO^5	54	23,19	23,41
2HO	18	7,74	7,69
$4ZnO,NO^5 + 2Aq$	232,8	100,00	100,00

Die wässrige Lösung von c, mit Zinkoxyd gekocht, nimmt hiervon nichts auf. SCHINDLER.

[GERHARDT erhielt basisches salpetersaures Zinkoxyd von der Formel $4ZnO,NO^5 + 3HO$ in nadelförmigen Krystallen (*J. Pharm.* (3) 12, 61). W.]

c. *Einfach.* — Die Salpetersäure löst das Zink rasch unter sehr heftiger Wärmeentwicklung und unter Entbindung von Stickgas, Stickoxydul- und Stickoxyd-Gas auf (I, 804, b u. 826, Mitte). Das Salz krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in wasserhellen, gedrückten, gestreiften, 4seitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, von scharfem Geschmacke. — Schmilzt in der Hitze und entwickelt bei 100° 28 Proc. (3 At.) Wasser; die übrigen 3 At. entwickeln sich erst bei einer Hitze, bei welcher auch die Salpetersäure ausgetrieben wird. GRAHAM. Diese geht anfangs mit Wasser unzersetzt über, hierauf als Untersalpetersäuredampf und Sauerstoffgas. SCHINDLER. Verpufft auf glühenden Kohlen mit rother Flamme. — Zerfliefst an der Luft; leicht in Wasser und Weingeist löslich. Bleioxydhydrat fällt aus der Lösung beim Kochen das Zinkoxyd vollständig als basisches Salz. DEMARÇAY.

[33]

Krystallisirt.			GRAHAM.	SCHINDLER.
ZnO	40,2	27,12	26,94	25,6
NO^5	54	36,44	. . .	34,5
6HO	54	36,44	. . .	39,9
ZnO,NO^5+6Aq	148,2	100,00		100,0

Nach GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 17) und MILLON (*Compt. rend.* 14, 905) halten die Krystalle 6 At. Wasser, nach SCHINDLER 7.

C. *Zinkoxyd-Ammoniak.* — 1. Das Zinkoxydhydrat löst sich leicht in wässrigem Ammoniak. — Geglühtes Zinkoxyd löst sich nach FIRNHABER nicht, nach SCHINDLER sehr wenig; aber Spuren verschiedener Ammoniak- oder Kali-Salze begünstigen nach SCHINDLER auffallend die Lösung. Am kräftigsten wirken die Salze der Phosphorsäure, hierauf folgen die der Arsen-, Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Essig-, Kohlen-, Wein-, Citron- und endlich die der schwefligen Säure; bei Bernsteinsäure und Benzoesäure muss das Ammoniak sehr verdünnt werden, wenn die Lösung erfolgen soll. Borax-, Hydriod-, Chlor-, arsenige, Klee- und Gallus-Säure begünstigen nicht die Lösung, sondern treten bei der Digestion nebst etwas Ammoniak an das Oxyd. Fügt man z. B. zu Ammoniak, in welchem Zinkoxyd vertheilt ist, einige Tropfen phosphorsaures Ammoniak oder Kali, so erfolgt, besonders beim Erwärmen, augenblickliche Lösung. SCHINDLER. Hieraus erklärt sich wohl FIRNHABERS Beobachtung (*Schw.* 42, 246), nach welcher sich das aus Zinkvitriol durch Ammoniak gefällte [Schwefelsäure haltende] Oxyd auch nach dem Glühen schnell in Ammoniak löst. — 2. Zink, unter Ammoniak mit Eisen in Berührung, löst sich unter Wasserstoffgasentwicklung langsam zu Zinkoxyd-Ammoniak. RUNGE. Auf diese Art lässt sich ohne alle Beimischung einer Säure eine höchst concentrirte Lösung erhalten; 100 Th. einer solchen, aus welcher sich nach Entfernung des Eisens und Zinks schon Krystalle von Zinkoxydhydrat abgesetzt hatten, hielten 3,95 Th. (1 At.) Zinkoxyd auf 7,68 Th. (etwas über 4 At.) Ammoniak. SCHINDLER. Ohne Eisen erfolgt die Lösung langsamer. — Die Lösung ist farblos. Die gesättigte trübt sich mit gröſsern Wassermengen. Die nach (2) erhaltene lässt sich mit der 15fachen Wassermenge ohne Trübung mischen, gibt aber mit mehr Wasser einen zusammengebackenen, mit noch mehr einen pulverigen Niederschlag. SCHINDLER. — Die Lösung (1), an der Luft verdunstend, gibt Nadeln [wohl von kohlensaurem Zinkoxyd-Ammoniak], beim Abdampfen im Sandbade lässt sie eine geruchlose, in Wasser lösliche, mit Kali Ammoniak entwickelnde Masse. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 60). Die Lösung lässt beim Verdampfen Oxyd, etwas Ammoniak und Kohlensäure haltend. BONNET. Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser fällen aus der Lösung einen Theil des Zinkoxyds in Verbindung mit dem erdigen Alkali. BERZELIUS.

D. *Kohlensaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — a. 1. Zinkfeile und Zinkoxyd lösen sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak leicht auf, erstere unter lebhaftem Aufbrausen, letzteres unter Erhitzung. Die Auflösung liefert beim Abdampfen weiſse, seidenglänzende Krystalle. Die gesättigte Auflösung wird durch überschüssiges Wasser getrübt, und durch Säuren weiſs, durch Galläpfeltinctur grau gefällt. LASONNE (*Crell. chem. J.* 5, 59), ROLOFF (*A. Gehl.* 6, 443). Die Lösung wird durch mehr Wasser etwas getrübt, durch Fällung einer oxydreicheren Verbindung [vielleicht b]. BONNET. — 2. Tröpfelt man [34] salzsaures Zinkoxyd in überschüssiges Ammoniak, fügt kohlensaures Ammoniak hinzu, und setzt das Gemisch der Luft aus, so entstehen im Verhältniss, als das Ammoniak verdunstet, sternförmig vereinigte Nadeln, nicht in Wasser löslich, von starkem Geruch nach Ammoniak, an der Luft milchweiſs werdend, und so lange Ammoniak aushauchend, bis sie in die folgende Verbindung b verwandelt sind. WÖHLER (*Pogg.* 28, 616).

b. Weiſses Pulver, entwickelt beim Erhitzen noch viel kohlensaures Ammoniak und Wasser, und lässt 62,2 Proc. Zinkoxyd. WÖHLER. Digerirt man überschüssiges Zinkoxyd mit wässrigem kohlensauren Ammoniak, so erhält man ein krystallisches Pulver. BONNET.

E. *Boron-Stickstoff-Zink?* — 2 Th. verglaste Boraxsäure, mit 5 Th. Cyanzink im verschlossenen Kohlentiegel 1 St. weiſsgeglüht, liefert eine weiſse Masse.

Dieselbe färbt die äufsere Löthrohrflamme grün, ohne zu schmelzen, verbrennt in schmelzendem chlorsauren Kali mit blassblauem Lichte, entwickelt beim Erhitzen mit Kalihydrat viel Ammoniak, wird aber selbst in der Glühhitze nicht durch Chlor zersetzt. Balmain (*Phil. Mag. J.* 21, 270).

F. *Gewöhnlich phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — Man fügt zu der Lösung des Zinkvitriols die mit überschüssigem Ammoniak versetzte des gewöhnlich phosphorsauren Ammoniaks, digerirt, bis der flockige Zustand des Niederschlags in den krystallischen übergegangen und das überschüssige Ammoniak verflüchtigt ist, wäscht, presst zwischen Fliefspapier und trocknet. Statt des phosphorsauren Ammoniaks dient auch phosphorsaures Natron, mit Ammoniak versetzt, doch ist dann das Auswaschen schwierig. — Weifses Pulver. Liefert beim Glühen 79,33 Proc. phosphorsaures Zinkoxyd. Löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren, Ammoniak, Kali und Natron. Bette (*Ann. Pharm.* 15, 129).

Berechnung 1.			Berechnung 2.			Bette.
NH^3	17	8,68	NH^3	17	7,20	8,65
2ZnO	80,4	41,06	3ZnO	120,6	51,10	47,55
cPO^5	71,4	36,47	cPO^5	71,4	30,26	31,78
3HO	27	13,79	3HO	27	11,44	12,02
$NH^4O,2ZnO,cPO^5+2Aq$	195,8	100,00		236	100,00	100,00

Die Berechnung 1 entspricht dem Mangansalz (II, 650); die Berechnung 2, welche Bette vorzieht, dem arsensauren Salz (III, 48); keine stimmt genau mit der Analyse.

G. *Pyrophosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — Man versetzt salzsaures Zinkoxyd mit soviel Salmiak, dass Ammoniak keinen Niederschlag mehr darin bewirkt, und fügt dann ein Gemisch von pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak hinzu. Der Niederschlag wird gewaschen, bis das Wasser nicht mehr Silberlösung trübt, zwischen Papier ausgepresst und getrocknet. Verfährt man wie bei Salz F, unter Anwendung von pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man einen Niederschlag, der wegen zu grofsen Gehalts an Zinkoxyd und zu geringen an Phosphorsäure kein stöchiometrisches Verhältniss zeigt. — Der Niederschlag erscheint in lockern Flocken. Er lässt beim Glühen 79,3 Proc. [35] phosphorsaures Zinkoxyd. Er hält im 100: Ammoniak 5,78, Zinkoxyd 42,13, Pyrophosphorsäure 37,31, Wasser 14,78, ist also $= 2NH^3+6ZnO+3bPO^5+9Aq$. Bette.

H. *Metaphosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — Man fällt mit Salmiak versetzten Zinkvitriol durch die mit Ammoniak versetzte Lösung des verglasten metaphosphorsauren Natrons. Der sogleich entstehende weifse Niederschlag ballt sich zu einer harzähnlichen Masse zusammen. Nach dem Trocknen stellt er ein weifses Pulver dar. Dieses hält im 100: Ammoniak 6,50, Zinkoxyd 46,45, Phosphorsäure 33,68, Wasser 13,37; und ist vielleicht ein Gemenge eines gewöhnlichen und eines metaphosphorsauren Doppelsalzes. Bette.

I. *Unterschwefligsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Wässriges unterschwefligsaures Zinkoxyd, mit Ammoniak übersättigt, dann mit absolutem Weingeist gemischt, setzt das Salz in weifsen Nadeln ab. Diese entwickeln beim Erhitzen sehr schnell viel Ammoniak, geben ein Sublimat von Schwefel, schwefligsaurem Ammoniak und sehr wenig schwefelsaurem Ammoniak, und lassen ein Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Zinkoxyd. Wasser zersetzt sie unter Abscheidung flockigen Zinkoxyds. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 62).

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
NH^3	17	16,16	
ZnO	40,2	38,21	39,62
S^2O^2	48	45,63	
NH^3+ZnO,S^2O^2	105,2	100,00	

K. *Unterschwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Erwärmtes wässriges Ammoniak, mit unterschwefelsaurem Zinkoxyd gesättigt, gibt beim Erkalten kleine Säulen. Diese liefern beim Erhitzen in einer Retorte freies Ammoniak, sublimirtes schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak und, als Rückstand, schwefelsaures Zinkoxyd mit wenig Schwefelzink. Wasser zersetzt die Krystalle unter Freiwerden von Ammoniak und Abscheidung von Zinkoxyd. Rammelsberg (*Pogg.* 58, 297).

	Krystallisirt.		Rammelsberg.	
$2NH^3$	34	23,26	22,53	
ZnO	40,2	27,50	27,50	
S^2O^5	72	49,24		
$2NH^3+ZnO,S^2O^5$	146,2	100,00		

L. *Viertel-schwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Bisweilen im Handel vorkommende Zinkblumen sind dieses Salz. — Fällt nieder, wenn man eine kochende Lösung des Zinkvitriols mit Ammoniak übersättigt, und so lange kocht, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist. Schindler (*Repert.* 31, 20).

[36]

			Schindler.
$2NH^3$	34	12,56	12,00
4ZnO	160,8	59,38	59,33
SO^3	40	14,77	14,66
4HO	36	13,29	13,33
$2NH^3+4ZnO,SO^3+4Aq$	270,8	100,00	99,32

Die Lösung des viertel- oder halb-schwefelsauren Zinkoxyds in Ammoniak liefert bei Weingeistzusatz keine Krystalle; aber bei der Verdünnung mit Wasser gibt sie einen Niederschlag, welcher um so weniger Säure und Ammoniak hält, je stärker die Verdünnung. Wässriges einfach-schwefelsaures Zinkoxyd, mit nur so viel Ammoniak versetzt, dass der Niederschlag gerade wieder verschwindet, trübt sich nicht mit kleinern Wassermengen, gibt mit gröfsern pulverige, mit noch gröfsern gallertartige Niederschläge, welche Zinkoxyd, Schwefelsäure und Ammoniak halten, und mit noch mehr Wasser ein schweres Pulver, welches fast reines Oxydhydrat ist. Die mit Ammoniak übersättigte Zinkvitriollösung, längere Zeit der Luft dargeboten, setzt viertel-schwefelsaures Zinkoxyd ab, während schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak gelöst bleibt. Schindler (*Mag. Pharm.* 36, 57).

a. Ist der Niederschlag von Zinkvitriol, mit unzureichendem Ammoniak versetzt. — b. Mit etwas vorwaltendem Ammoniak. (Hört man mit dem Ammoniakzusatz auf, sobald kein Niederschlag mehr entsteht, so bleibt in der Flüssigkeit schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak.) — c. Der Niederschlag, welchen Zinkvitriol, bis zur Wiederauflösung des Gefällten mit Ammoniak versetzt, bei der Verdünnung mit Wasser gibt. Bonnet. [Der Wassergehalt ist nicht angegeben.]

	a	b	c
NH^3	1,05	4,02	2,42
ZnO	82,27	82,37	81,65
SO^3	16,68	13,61	15,93
	100,00	100,00	100,00

M. *Einfach-schwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — a. $5NH^3+2(ZnO,SO^3)$. — 100 Th. trockner Zinkvitriol verschlucken rasch, unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem weifsen Pulver, 51,22 Th. ($2^1/_2$ At.) Ammoniak. Die Verbindung, zum Glühen erhitzt, gibt unter Kochen Ammoniak und ein geringes Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak, und einen nicht mehr völlig in Wasser löslichen Rückstand. Sie löst sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxyd. H. Rose (*Pogg.* 20, 149). — b. $2NH^3+ZnO,SO^3$. — Leitet man Ammoniakgas durch eine heifse gesättigte Lösung des Zinkvitriols in Wasser, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, so setzt sich beim Erkalten die Verbindung c in flockigen Körnern ab. Man erhält noch mehr hiervon, wenn man die vom Niederschlag geschiedene Flüssigkeit abdampft oder warm erhält. Lässt man sie dagegen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so liefert sie Krystalle von b. Diese sind in feuchtem Zustande durchsichtig, werden aber beim Trocknen an der Luft sogleich undurchsichtig, indem sie unter Beibehaltung ihrer Form aus $2NH^3+ZnO,SO^3+4Aq$ in $2NH^3+ZnO,SO^3+2Aq$ übergehen. Erhält man sie einige Zeit zwischen 27 und 38°, so verlieren sie noch 1 At. Wasser, und zerfallen zu einem weifsen Pulver $= 2NH^3+ZnO,SO^3+Aq$. Dieses, [37] einige Zeit bei 100° erhalten, verliert Wasser und Ammoniak; um aber alles Wasser auszutreiben, mufs man schmelzen. Erhitzt man nur bis zu anfangendem Schmelzen, so bleibt eine gummiartige Masse $= NH^3+ZnO,SO^3+Aq$; nach längerem Schmelzen bleibt NH^3+ZnO,SO^3, von 100 Th. des weifsen Pulvers 79,13 Th. betragend. Diese Verbindung entwickelt bei allmälig gesteigerter Hitze alles Ammoniak, und lässt einfach-schwefelsaures Zinkoxyd. Dasselbe beträgt von den frischen Krystallen 54,66, von den an der Luft verwitterten 60, und von dem über 27° erhaltenen weifsen Pulver 66,07 Proc. Bei zu raschem Erhitzen sublimirt sich schwefligsaures Ammoniak, und das bleibende schwefelsaure Zinkoxyd hält überschüssiges Oxyd. — Die Krystalle sind in Wasser löslich. Kane.

	Ueber 27° verwittert.			Bei gewöhnlicher Temperatur verwittert.			Frische Krystalle.		
	At.			At.			At.		
NH^3	2	34	27,60	2	34	25,72	2	34	22,63
ZnO,SO^3	1	80,2	65,10	1	80,2	60,66	1	80,2	53,40
HO	1	9	7,30	2	18	13,62	4	36	23,97
		123,2	100,00		132,2	100,00		150,2	100,00

c. NH^3+ZnO,SO^3. — 1. Fällt bei der Darstellung der Verbindung b in flockigen Körnern nieder, dem Särkmehl ähnlich. — 2. Wird beim kurzen Schmelzen von b als eine gummiartige Masse erhalten. — Nach beiden Weisen enthält die Verbindung 1 At. Wasser. Sie verliert bei längerem Schmelzen das Wasser, und lässt bei stärkerem Erhitzen 75,92 Proc. einfach-schwefelsaures Zinkoxyd. Sowohl im wasserhaltigen als im geschmolzenen Zustande zersetzt sie sich mit Wasser, indem sich die Verbindung b nebst schwefelsaurem Ammoniak löst, und sich sechstel-schwefelsaures Zinkoxyd (III, 22) abscheidet. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 304).

Entwässert.			Stärkmehl- oder Gummi-artig.		
NH^3	17	17,49	NH^3	17	16,01
ZnO,SO^3	80,2	82,51	ZnO,SO^3	80,2	75,52
			HO	9	8,47
	97,2	100,00		106,2	100,00

N. *Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — Wasserhelle, harte, herbschmeckende Krystalle, genau von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. MITSCHERLICH. Nach TASSAERT (*Ann. Chim. Phys.* 24, 100) wären es Oktaedersegmente.

			TASSAERT.
NH^3	17	8,49	8,04
ZnO	40,2	20,08	19,74
$2SO^3$	80	39,96	39,90
7HO	63	31,47	30,90
FeO, zufällig	. . .	. . .	1,42
NH^4O,SO^3+ZnO,SO^3+6Aq	200,2	100,00	100,00

O. *Iodzink-Ammoniak.* — a. 100 Th. Iodzink, dem Strome von trocknem Ammoniakgas dargeboten, absorbiren 26,922 Proc. (nicht ganz 3 At.) unter Wärmeentwicklung [38] und Aufschwellen zu einem weifsen lockeren Pulver. Kaltes Wasser zersetzt dasselbe unter Freiwerden von Ammoniak und Abscheidung von iodfreiem Zinkoxyd; doch löst sich auch etwas Zink. — b. Die Lösung des Iodzinks in wässrigem Ammoniak, freiwillig verdunstend, liefert wasserfreie, weifse, stark glänzende, luftbeständige Säulen, welche beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen in Ammoniakgas und, sich zum Theil sublimirendes, Iodzink zerfallen, sich gegen kaltes Wasser wie a verhalten, und sich leicht in Säuren lösen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 152).

a.			RAMMELSBERG.	b, krystallisirt.			RAMMELSBERG.
$3NH^3$	51	24,38	21,21	$2NH^3$	34	17,69	
Zn	32,2	15,39	78,79	Zn	32,2	16,75	16,66
J	126	60,23		J	126	65,56	
	209,2	100,00	100,00		192,2	100,00	

P. *Iodzink-Hydriodammoniak* oder *Iodzinkammonium.* — Ein wässriges Gemisch von Iodzink und Hydriodammoniak liefert beim Verdunsten in einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl äufserst zerfliefsliche Krystalle. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 665).

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
NH^4	18	5,96	
Zn	32,2	10,65	10,269
2J	252	83,39	80,644
NH^4J,ZnJ	302,2	100,00	

Q. *Iodsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Scheidet sich aus der Auflösung des iodsauren Zinkoxyds in wässrigem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten in rhombischen Säulen, bei Weingeistzusatz als weifses Krystallpulver ab. Die Krystalle verwittern schnell an der Luft durch Verlust von Ammoniak. Sie schmelzen beim Erhitzen und lassen Zinkoxyd. Sie werden durch Wasser zersetzt. RAMMELSBERG. (*Pogg.* 44, 563).

Krystallisirt.			Rammelsberg.
$4NH^3$	68	9,90	10,64
$3ZnO$	120,6	17,57	18,03
$3JO^5$	498	72,53	71,33
$4NH^3+3(ZnO,JO^5)$	686,6	100,00	100,00

R. *Bromzink-Ammoniak.* — Concentrirtes wässriges Bromzink, mit Ammoniak übersättigt und verdunstet, liefert farblose Oktaeder, welche beim Erhitzen unter Schmelzung alles Ammoniak verlieren, und sich mit Wasser, besonders in der Wärme, völlig in niederfallendes Zinkoxyd und in eine zinkfreie Lösung von Hydrobrom-Ammoniak zersetzen. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 240).

Krystallisirt.			Rammelsberg.
NH^3	17	13,32	12,98
Zn	32,2	25,24	25,82
Br	78,4	61,44	59,87
$NH^3,ZnBr$	127,6	100,00	98,67

S. *Bromsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Wässriges [39] bromsaures Zinkoxyd, so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, gibt beim Verdunsten, am besten unter einer Glocke neben Kalihydrat oder Kalk, kleine Säulen. (Weingeist fällt aus der Flüssigkeit blofs Zinkoxydhydrat.) Diese zersetzen sich beim Erhitzen zischend unter Hin- und Her-fahren, und Freiwerden von Brom. Sie zerfallen mit Wasser in Zinkoxyd und sich lösendes bromsaures Ammoniak. Sie werden an der Luft feucht und gelb unter Entwicklung von Brom, und theilen hierauf dem Wasser auch Bromzink mit. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 90).

Krystallisirt.			Rammelsberg.
NH^3	17	8,39	8,52
ZnO	40,2	19,84	19,41
BrO^5	118,4	58,44	
3HO	27	13,33	
NH^3+ZnO,BrO^5+3Aq	202,6	100,00	

T. *Chlorzink-Ammoniak.* — a. $2NH^3,ZnCl$. — Man leitet durch heifses concentrirtes salzsaures Zinkoxyd Ammoniakgas, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat, filtrirt schnell, falls noch einige Flocken ungelöst geblieben sind, und lässt erkalten. Hier schiefst die Verbindung a an. Die Mutterlauge davon liefert beim Abdampfen die Krystalle der Verbindung b. — a erscheint in kleinen perlglänzenden, talkartig anzufühlenden Blättchen. Verliert bei 149° alles Wasser und die Hälfte des Ammoniaks, und lässt 77,22 Proc. weifses Pulver, welches $NH^3,ZnCl$ ist. Bei stärkerem Erhitzen bleibt $NH^3,2ZnCl$. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 290).

Krystallisirt.			Kane.
$2NH^3$	34	30,74	
Zn	32,2	29,11	
Cl	35,4	32,01	31,4
HO	9	8,14	
$2NH^3+ZnCl+Aq$	110,6	100,00	$=NH^3,ZnCl+NH^3,HO$

b. $NH^3,ZnCl$. — Die Darstellung s. bei a. — Glasglänzende quadratische Säulen. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen unter Verlust des Wassers und der Hälfte des Ammoniaks zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche $NH^3,2ZnCl$ ist und 85,64 Proc. beträgt. KANE.

Krystallisirt.			KANE.
$2NH^3$	34	19,08	
2Zn	64,4	36,14	35,61
2Cl	70,8	39,73	39,47
HO	9	5,05	
$2NH^3+2ZnCl+Aq$	178,2	100,00	

c. $NH^3,2ZnCl$. — Bleibt beim Schmelzen von a oder b als eine klare farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer bernsteingelben gummiartigen, sehr wenig krystallischen Masse erstarrt. Dieselbe siedet nahe beim Rothglühen, und sublimirt sich unzersetzt in bernsteinfarbigen Tropfen. Sie entwickelt beim Erhitzen mit Kalk reichlich Ammoniak. Sie zersetzt sich mit Wasser in sich [40] lösende Verbindung b und zurückbleibendes Oxychloret = ZnCl,6ZnO + 6Aq (III, 31). KANE. — Nach GROUVELLE absorbirt Chlorzink Ammoniakgas, und zwar nach PERSOZ $^1/_2$ At. und nur in der Hitze.

NH^3	17	11,17
2ZnCl	135,2	88,83
$NH^3,2ZnCl$	152,2	100,00

U. *Chlorzink-Salmiak* oder *Chlor-Zinkammonium*. — Die Lösung von 1 Th. Zinkoxyd in concentrirter Salzsäure, mit 1 Th. Salmiak versetzt und unter Ersetzung der sich verflüchtigenden Salzsäure abgedampft, liefert beim Erkälten wasserhelle rectanguläre Säulen, an den Seitenkanten und den Ecken abgestumpft, von scharf metallischem Geschmack. Sie halten sich an trockner Luft, zerfliefsen an feuchter, und lösen sich unzersetzt in Wasser. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 47). Sie zerfallen beim Erhitzen in verdampfenden Salmiak und zurückbleibendes Chlorzink; sie lösen sich in $^2/_3$ Th. kaltem Wasser, unter starker Kälteerzeugung, und in 0,28 kochendem. GOLFIER-BASSAYRE (*Ann. Chim. Phys.* 70, 344).

Krystallisirt.			SCHINDLER.
NH^4Cl	53,4	41,08	41,20
ZnCl	67,6	52,00	52,09
HO	9	6,92	6,71
$NH^4Cl,ZnCl+Aq$	130	100,00	100,00

Zinkoxyd löst sich in wässrigem Salmiak. THENARD (*Scher. J.* 10, 428). Beim Auflösen des Zinkoxydhydrats in gelinde erwärmtem Salmiak erhält man beim Erkalten obige Krystalle; kocht man aber, so entweicht das Ammoniak, und es entsteht basisch-salzsaures Zinkoxyd a (III, 30), aus welchem beim Erkalten die Verbindung b niederfällt. SCHINDLER.

Fällt man salzsaures Zinkoxyd durch unzureichendes Ammoniak, so hält der Niederschlag: Zinkoxyd 79,86, Chlorzink 14,80 und Salmiak 2,37; bei schwach überschüssigem Ammoniak hält der gallertartige Niederschlag, welcher auch nach langem Auswaschen alkalisch reagirt, 2,42 Proc. Ammoniak und 11,16 Chlor; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert Krystalle des Chlorzinkammoniums. BONNET (*Ann. Pharm.* 9, 170).

[Beim Vermischen der Lösungen von 1 Th. Salmiak und 2 Th. Chlorzink erhält man ein Salz in Krystallen des 2- und 1-gliedrigen

X-Systems. In Wasser sehr leicht löslich; in der Luft zum Zerfliefsen geneigt.

		Krystallisirt.		HAUTZ.
NH^4		18,0	7,95	8,00
2 Zn		66,4	29,17	29,05
3 Cl		106,2	46,95	46,46
4 HO		36,0	15,93	16,26
$NH^4Cl,2ZnCl + 4Aq$		226,6	100,00	99,77

HAUTZ (*Ann. Pharm.* 66, 287). W.]

Zink und Kalium.

A. *Zink-Kalium.* — Beide Metalle vereinigen sich erst bei hoher Temperatur. — Spröde, körnige Masse, in der Rothglühhitze schmelzend. — Oxydirt sich an der Luft; zersetzt rasch das Wasser, besonders bei Gegenwart von Säuren. GAY-LUSSAC u. THENARD.

B. *Zinkoxyd-Kali.* — Zink löst sich in wässrigem Kali sehr langsam unter Wasserstoffgasentwicklung, BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 193); schneller in Berührung mit Platin, am schnellsten in Berührung mit Eisen, RUNGE (*Pogg.* 16, 129); geglühtes Oxyd löst sich schwierig, das Hydrat leicht und reichlich. — Die concentrirte Lösung, mit einer Schicht Weingeist bedeckt, setzt kleine glänzende Krystalle ab, welche gleiche [41] Atome Zinkoxyd und Kali halten, sich leicht in Wasser lösen, dann beim Kochen ein weifses Pulver absetzen, welches 2 At. Zinkoxyd auf 1 Kali hält. LAUX (*Ann. Pharm.* 9, 183). Durch Zusatz von wenig Weingeist erhielt FREMY (*Compt. rend.* 15, 1106) lange Nadeln, 2 At. Zinkoxyd auf 1 Kali haltend, sich mit Wasser sogleich in wasserfreies Zinkoxyd und wässriges Kali zersetzend. — Die Lösung des Zinkoxyds in wässrigem Kali lässt beim Abdampfen eine weifse glänzende Masse, die an der Luft feucht wird. BERZELIUS. — 2 Th. Zinkoxydhydrat lösen sich in 5 Th. Aetzlauge von 1,3 spec. Gew. Die Lösung; abgedampft und geschmolzen, lässt eine schmelzähnliche Masse, aus welcher Wasser blofs das Kali auszieht; die Lösung, mit der 8fachen Weingeistmenge gemischt, lässt fast alles Zinkoxyd fallen. BONNET. — Die Lösung des Zinkoxyds in Kalilauge trübt sich nur bei sehr starkem Wasserzusatz. Zinkvitriol, mit Kali bis zur Wiederauflösung des Niederschlags versetzt, gibt an der Luft nach längerer Zeit einen Niederschlag, welcher Zinkoxyd, Kali und Kohlensäure, aber keine Schwefelsäure hält. Das Gemisch setzt, bei abgehaltener Luft gekocht, nichts ab; wird es aber an der Luft gekocht, oder war es vor dem Kochen der Luft ausgesetzt, so liefert es ein, nach dem Trocknen schweres Pulver von reinem Zinkoxydhydrat. Hielt das Kali Kieselerde, so fällt beim Kochen kieselsaures Zinkoxyd-Kali nieder. (Auch den Niederschlag, welchen VAUQUELIN und BUCHNER [*Repert.* 14, 381] beim Kochen der mit Zinkoxyd gesättigten Kalilauge erhielten, und der nach ihnen Zinkoxyd mit etwas Kali ist, betrachtet SCHINDLER als kieselsaures Zinkoxyd-Kali.) Aus dem Gemische fällt viel Wasser Zinkoxyd, welches Kali, Schwefelsäure und Wasser hält; noch mehr Wasser fällt daraus fast reines Oxydhydrat. SCHINDLER. — Zinkoxyd, mit wässrigem kohlensauren Kali gekocht, nimmt daraus Kali auf, welches ihm alkalische Reaction auf Curcumapapier ertheilt, und durch langes Waschen nicht zu entziehen ist. WACKENRODER.

C. *Kohlensaures Zinkoxyd-Kali.* — Ein Zinksalz, mit überschüssigem kohlensauren Kali kalt gefällt, gibt einen steifen, gallertartigen Niederschlag, nach dem Trocknen zusammengebacken, ein Gemenge von $^2/_5$ kohlensaurem Zinkoxyd (III, 11) und kohlensaurem

Zinkoxyd-Kali. Er verliert beim Glühen alle Kohlensäure. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 56).

⌈Beim Vermischen von Chlorzink mit einer gesättigten Lösung von anderthalb-kohlensaurem Kali, oder einer Mischung von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali setzten sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefäfses glänzende Krystallgruppen an, welche aus (regulären?) 6seitigen Säulen bestanden. Sie wurden schnell mit reinem kalten Wasser gewaschen und auf unglasirtem Porcellan im Vacuum getrocknet. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* 84, 99).

	Berechnung.		DEVILLE.	
4 KO	188,8	25,3	25,6	26,0
6 ZnO	243	32,6	32,4	31,7
11 CO^2	242	32,5	32,6	33,1
8 HO	72	9,6	9,3	9,2
$4(KO,2CO^2) + 3(2ZnO,CO^2 + 8Aq$	746,8	100,0	100,0	100,0 L.⌉

D. *Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali.* — Krystallisirt wie das schwefelsaure Bittererde-Ammoniak. MITSCHERLICH. *Fig.* 84. $y : u = 102°$ $20'$; $u' : u = 108° 40'$. TESCHEMACHER (*Kastn. Arch.* 13, 197). Spec. Gew. 2,153 KOPP. Die Krystalle reagiren sauer. Sie verlieren im Vacuum 5 At. Wasser schon bei 25,5°, ihr sechstes aber erst bei 121°. GRAHAM. In 5 Th. kaltem Wasser löslich. BUCHOLZ Sohn (*N. Tr.* 9, 2, 26).

	Krystallisirt.		BUCHOLZ S.
KO	47,2	21,32	18,2
ZnO	40,2	18,16	21,4
$2SO^3$	80	36,13	36,2
6HO	54	24,39	24,5
$KO,SO^3 + ZnO,SO^3 + 6$ Aq	221,4	100,00	100,3

E. *Iod-Zinkkalium.* — Die Lösung von Iodzink und Iodkalium, in einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunstet, liefert sehr zerfliefsliche Krystalle. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 665).

[42]

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.	Oder:		
K	39,2	8,14	8,92	KJ	165,2	34,4
2Zn	64,4	13,37	12,95	2ZnJ	316,4	65,6
3J	378	78,49				
KJ,2ZnJ	481,6	100,00			481,6	100,0

F. *Chlor-Zinkkalium.* — Darstellung, Krystallform und übrige Eigenschaften, wie bei Chlor-Zinkammonium. Zerfliefst noch schneller. SCHINDLER.

G. *Fluor-Zinkkalium.* — KF,ZnF. — Farblose Krystallkörner, in Wasser löslich. BERZELIUS.

Ueber Krystalle, welche beim Uebersättigen von salpetersaurem Zinkoxyd mit Iodkalium erhalten werden, und welche auch Salpetersäure halten, s. ANTHON (*Repert.* 51, 115).

Zink und Natrium.

A. *Zink-Natrium.* — 4 Maafse Zinkfeile vereinigen sich mit 1 M. Natrium erst in der dunklen Glühhitze zu einer bläulichgrauen, spröden, feinblättrigen Legirung, welche sich langsam an der Luft oxydirt, und

welche mit Wasser schwach, mit wässrigen Säuren stark aufbraust. GAY-LUSSAC u. THENARD,

B. *Zinkoxyd-Natron.* — Das Zinkoxydhydrat löst sich leicht, das Zink nur beim Erhitzen und unter Wasserstoffgasentwicklung in wässrigem Natron auf. LASSONNE. — Die Lösung setzt an der Luft kleine glänzende Krystalle von gewässertem basisch-kohlensauren Zinkoxyd ab. WÖHLER. — Zinkoxyd, mit wässrigem kohlensauren Natron gekocht, nimmt daraus nur eine Spur Natron auf; ist der Lösung schwefelsaures Natron beigemischt, so entzieht es ihr neben Natron auch Schwefelsäure, welche es sehr fest zurückhält. WACKENRODER.

C. *Kohlensaures Zinkoxyd-Natron.* — Zink löst sich in kochendem wässrigen Natron langsam unter Wasserstoffgasentwicklung. Die Lösung, einige Tage hingestellt, setzt kleine farblose, stark glänzende, harte reguläre Oktaeder und Tetraeder ab, deren Ecken und Kanten abgestumpft sind. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig, beim Glühen gelb; hierauf zieht Wasser kohlensaures Natron aus, und lässt reines Zinkoxyd. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber, unter Aufbrausen, in Säuren. WÖHLER (*Pogg.* 28, 616). — Das Zinkoxyd löst sich nicht vor dem Löthrohr in schmelzendem kohlensauren Natron.

[Beim Vermischen von salzsaurem Zinkoxyd mit überschüssiger gesättigter Lösung von anderthalb-kohlensaurem Natron erhielt DEVILLE (*N. Ann. Chim. Phys.* 84, 101) mikroskopische sehr glänzende regelmäfsige Oktaeder und Tetraeder, die von reinem Wasser nur wenig zersetzt wurden.

	Berechnung.		DEVILLE.	
3 NaO	93,6	12,7	12,5	12,4
8 ZnO	324	44,3	44,4	44,2
11 CO^2	242	33,1	32,8	32,9
8 HO	72	9,9	10,3	10,5
3(NaO,CO^2) + 8(ZnO,CO^2) + 8HO	731,6	100,0	100,0	100,0 L.]

D. In *Borax* und in *Phosphorsalz* löst sich das Zinkoxyd leicht zu einem klaren Glase, das durch schwaches, stofsweises Blasen milchweifs, und, bei Ueberschuss von Zinkoxyd, durch Erkälten emailweifs wird. BERZELIUS.

E. *Schwefelsaures Zinkoxyd-Natron.* — Schiefst aus der Lösung von Zinkvitriol und zweifach-schwefelsaurem Natron beim Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl an. GRAHAM. Einfach-schwefelsaures Natron mit Zinkvitriol liefert nach GRAHAM bei keinem Verhältnisse dieses Doppelsalz, sondern jedes dieser Salze [43] krystallisirt für sich. Dagegen erhielt KARSTEN (*Schrift d. Berl. Acad.* 1841) Krystalle des Doppelsalzes sowohl, wenn er Glaubersalz mit einer gesättigten Lösung des Zinkvitriols einige Tage hinstellte, als wenn er bei gewöhnlicher Temperatur Zinkvitriol in einer gesättigten Glaubersalzlösung auflöste, und das Gemisch freiwillig oder in der Wärme verdunsten liefs; nur wenn er es stark erhitzte und dann rasch abkühlte, schossen beide Salze für sich an. Auch mit Kochsalz und Zinkvitriol erhielt KARSTEN das Doppelsalz. — Das entwässerte Salz schmilzt bei anfangender Glühhitze ohne Zersetzung, und gesteht beim Erkalten zu einer weifsen undurchsichtigen Masse. Das in Tafeln krystallisirte Salz hält 4 At. Wasser; es zerfliefst nur an feuchter Luft, und zerfällt beim Auflösen in Wasser in die 2 einfachen Salze. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 417).

F. *Iod-Zinknatrium.* — Bereitung und Eigenschaften, wie beim Kaliumsalze. RAMMELSBERG.

Krystallisirt.			Rammelsberg.
Na	23,2	6,94	6,95
Zn	32,2	9,62	9,41
2J	252	75,36	74,85
3HO	27	8,08	
NaJ,ZnJ + 3 Aq	334,4	100,00	

G. *Chlor-Zinknatrium.* — Eine wässrige Lösung von Kochsalz und Chlorzink, rasch abgedampft, liefert 6seitige Blättchen von scharfem Geschmack, leicht löslich. Bei langsamem Abdampfen krystallisirt das Kochsalz für sich heraus. Schindler (*Mag. Pharm.* 36, 48).

Zink und Baryum.

Iod-Zinkbaryum. — Darstellung und Eigenschaften, wie bei Kalium.

Krystallisirt.			Rammelsberg.
Ba	68,6	13,42	11,71
2Zn	64,4	12,60	12,80
3J	378	73,98	
BaJ,2ZnJ	511	100,00	

In Wasser gelöster Baryt, Strontian und Kalk reifsen aus Zinkoxydammoniak einen Theil des Zinkoxyds an sich und fallen damit nieder. Berzelius.

Zink und Magnium.

Schwefelsaure Zinkoxyd-Bittererde. — In einer kalten gesättigten Lösung des Zinkvitriols löst sich Bittersalz anfangs klar; hierauf setzt sich ein Doppelsalz ab. Karsten.

Zink und Alumium.

A. *Alaunerde-Zinkoxyd.* — a. *Gahnit.* — Regelmäfsiges Oktaeder; spec. Gew. 4,23; härter als Quarz; durchscheinend, grün, von blass blaugrünem Pulver. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohr; sintert mit kohlensaurem Natron, ohne sich zu lösen, zu einer dunklen Schlacke zusammen, welche, fein gepulvert, auf der Kohle einen Beschlag von Zinkoxyd gibt; löst sich sehr schwierig und sparsam in Borax oder Phosphorsalz; löst sich in einem Gemisch von Borax und [44] kohlensaurem Natron zu einem klaren, durch Eisen gefärbten, Glase. Berzelius. Löst sich nicht in wässrigen Säuren und Alkalien.

	Gahnit.		Abich. Fahlun.	Abich. Amerika.
MgO	. .	. .	5,25	2,22
ZnO	40,2	43,9	30,02	34,80
FeO	. .	. .	5,85	4,55
Al^2O^3	51,4	56,1	55,14	57,09
SiO^2	. .	. .	3,84	1,22
ZnO,Al^2O^3	91,6	100,0	100,10	99,88

Ein Theil von ZnO ist durch MgO und FeO vertreten.

b. Alaunerdehydrat nimmt aus wässrigem Zinkoxyd-Ammoniak das Zinkoxyd auf; auch beim Vermischen von Zinkoxyd-Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von Alaunerdehydrat in Kali fällt Alaunerde-Zinkoxyd nieder. Die Verbindung ist in Kali löslich. Berzelius. Auch Zinkoxyd-Kali gibt mit Alaunerde-Kali einen in überschüssigem Kali löslichen Niederschlag. Sander (*Ann. Pharm.* 9, 181).

B. *Schwefelsaures Alaunerde-Zinkoxyd.* — Der Zinkalaun ist $= ZnO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24 Aq$. Kane.

C. *Fluor-Alumiumzink.* — ZnF,Al^2F^3. — Durch Verdunsten der wässrigen Lösung von flusssaurem Zinkoxyd und flusssaurer Alaunerde. — Lange, farblose Nadeln; langsam, aber vollständig in Wasser löslich. Ammoniak schlägt aus der Auflösung Alaunerde-Zinkoxyd nieder. Berzelius.

Zink und Silicium.

A. *Kieselsaures Zinkoxyd.* — Das *Zinkglas* oder der *Kieselgalmei* findet sich in wasserhellen Krystallen des 2- u. 2-gliedrigen Systems. Gerad rhombische Säule, die stumpfen (selten auch die scharfen) Seitenkanten abgestumpft, mit 2 bald auf die 2 stumpfen, bald auf die 2 scharfen Seitenkanten gesetzten Zuschärfungsflächen; spaltbar nach u und p. Spec. Gew. 3,38. Härter als Flussspath. — Verknistert etwas beim Erhitzen und wird unter Wasserverlust undurchsichtig; schmilzt nicht vor dem Löthrohr, schwillt aber bei starkem Glühen etwas an; schwillt mit kohlensaurem Natron, ohne sich zu lösen, etwas an, und gibt schwierig einen Beschlag von Zinkoxyd; löst sich in Borax oder Phosphorsalz zu einem klaren Glase; letzteres trübt sich beim Erkalten, färbt sich bei schwachem Erhitzen mit salpetersaurem Kobaltoxyd grün, bei stärkerem an den Kanten hellblau. Berzelius. Löst sich leicht in Säuren unter Abscheidung von Kieselgallerte; löst sich gröfstentheils in Kalilauge.

Zinkglas.			Berzelius. Limburg.	Berthier. Breisgau.	Smithson. Retzbanya.	[Monheim. Aachen.
2ZnO	80,4	66,78	66,37	64,5	68,3	67,05
SiO^2	31	25,75	26,23	25,5	25,0	25,40
HO	9	7,47	7,40	10,0	4,4	7,47
$2ZnO,SiO^2+Aq$	120,4	100,00	100,00	100,0	97,7	99,92 L.]

Dieselbe Verbindung kommt wasserfrei, aber unrein als *Williamsit* oder *Hebetin* vor.

B. *Gewässertes Fluor-Siliciumzink* oder *flusssaures Kieselerde-Zinkoxyd.* — Die Lösung des Zinkoxyds in Kieselflusssäure liefert nach starkem Abdampfen 3- und 6-seitige wasserhelle, luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Säulen $= ZnF,SiF^2 + 7 Aq$. Berzelius.

[45] C. *Kieselsaures Zinkoxyd-Kali.* — Scheidet sich in weifsen Flocken ab, wenn man Zink, mit Eisen in Berührung, in Kieselerde-haltender Kalilauge löst. Die Flocken halten Wasser; sie lösen sich in überschüssiger Aetzlauge, und, unter Bildung einer Gallerte, in Säuren. Schindler.

Zink und Scheel.

A. *Scheelsaures Zinkoxyd.* — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver.

B. *Dreifach-Schwefelscheelzink.* — ZnS,WS^3. — Das Gemisch eines wässrigen Zinksalzes mit Dreifach-Schwefelscheelkalium gibt erst nach 24 Stunden einen blassgelben pulverigen Niederschlag. Berzelius.

Zink und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Zinkoxyd.* — Durch Fällen eines Zinksalzes mittelst molybdänsauren Ammoniaks. — Gelbweifses, schwer in Wasser,

leichter in stärkeren Säuren lösliches Pulver, welches nach BRANDES 36,25 Zinkoxyd auf 63,75 Molybdänsäure enthält.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänzink.* — Dunkelbrauner, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänzink.* — Rother Niederschlag. BERZELIUS.

D. u. E. *Molybdänsaures Zinkoxyd-Ammoniak* und *molybdänsaures Zinkoxyd-Kali.* — Zwei in Wasser lösliche Doppelsalze. BERZELIUS.

Zink und Vanad.

Vanadsaures Zinkoxyd. — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. Weifser Niederschlag, auch in kochendem Wasser nicht löslich. — b. *Zweifach.* — Durchsichtige, pomeranzengelbe, in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

Zink und Chrom.

A. *Chromsaures Zinkoxyd.* — a. *Halb.* — Der gelbe Niederschlag, welchen einfach-chromsaures Kali mit Zinkvitriol erzeugt. THOMSON (*Phil. Mag. Ann.* 3, 81). Tröpfelt man das chromsaure Kali zu der kochenden Lösung des Zinkvitriols, so wird der Niederschlag besonders schön gelb. BENSCH. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit bleibt auch bei überschüssigem Zinkvitriol gelb. [Sie hält wohl zweifach-chromsaures Kali.] Zinksalze werden nicht durch 2fach-chromsaures Kali gefällt. WÖHLER.

b. *Einfach.* — Die Lösung des kohlensauren Zinkoxyds in wässriger Chromsäure gibt durchsichtige topasgelbe Krystalle von der Form des Zinkvitriols und 2,096 spec. Gew. bei 15°. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser; kommen beim Erhitzen in wässrigen Fluss; das entwässerte Salz erhitzt sich stark mit Wasser. KOPP (*Ann. Pharm.* 42, 98).

[46]

			KOPP.
ZnO,CrO^3	92,2	59,41	57,8
7HO	63	40,59	42,2
$ZnO,CrO^3 + 7Aq$	155,2	100,00	100,0

[Bei näherer Untersuchung fand KOPP, dass die von ihm früher für reines chromsaures Zinkoxyd gehaltenen Krystalle in Wirklichkeit aus gewöhnlichem schwefelsauren Zinkoxyd bestanden, welches mit einer geringen Menge chromsauren Zinkoxyd fest verbunden war. Die Lösung der Krystalle gab die gewöhnlichen Reactionen der Chromsäure, enthielt aber statt den von der Formel $ZnO,CrO^3 + 7Aq$ verlangten 33,6 Proc. Chromsäure nur 3,35 Proc. Die Entstehung des schwefelsauren Zinkoxyds rührt daher, dass die zu der Bereitung des Salzes benutzte Chromsäure Schwefelsäure enthielt (*Ann. Pharm.* 57, 386). W.]

B. *Chromsaures Zinkoxyd-Kali.* — Lässt man den durch Versetzen des Zinkvitriols mit einfach-chromsaurem Kali erhaltenen gelben flockigen Niederschlag 24 Stunden unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich in ein pomeranzengelbes Pulver, welches eine Verbindung von chromsaurem Kali mit chromsaurem Zinkoxyd ist. Es verliert beim Glühen 15 Proc. an Sauerstoff und Wasser, und lässt ein dunkelbraunes Pulver, aus welchem Wasser 21 Proc. des Doppelsalzes an einfach-chromsaurem Kali auszieht, während violettbraunes *Chromoxyd-Zinkoxyd* bleibt, welches sich in Vitriolöl mit tief grüner Farbe löst.

Das Doppelsalz löst sich wenig in kaltem Wasser und färbt grofse Mengen desselben gelb; in kochendem löst es sich mit tief gelber Farbe, unter Abscheidung eines helleren, wohl basischen Salzes. WÖHLER (*Berzelius Lehrb.* 4, 487).

Zink und Uran.

Uranoxyd-Zinkoxyd. — 1. Man fällt essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd durch Barytwasser. — 2. Fällt man salpetersaures Uranoxyd durch Zink, so erhält dieses einen festen gelben Ueberzug von Uranoxyd-Zinkoxyd, welcher die fernere Einwirkung hindert. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 227).

Zink und Mangan.

Uebermangansaures Zinkoxyd. — Zerfliefslich. MITSCHERLICH.

Zink und Arsen.

A. *Arsen-Zink.* — a. Rührt man zu 128,8 Th. (4 At.) schmelzendem, aber nicht glühenden Zink 75,2 Th. (1 At.) Arsenpulver, so erfolgt die Verbindung unter lebhaftem Erglühen der Masse mit dunkelrothem Lichte und Verdampfen von etwas Arsen. A. VOGEL. — b. Verfährt man eben so mit 64,2 Th. (2 At.) Zink und 75,2 Th. (1 At.) Arsen, so ist die Feuerentwicklung schwächer, weil die hier entstehende Legirung strengflüssiger ist und schneller erstarrt. Dieselbe entwickelt mit Salzsäure reines Arsenwasserstoffgas, frei von Wasserstoffgas. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 345). — 100 Th. Zinkspäne, mit 100 Th. Arsenpulver erhitzt, liefern ohne Feuerentwicklung 172 Th. einer sehr spröden Legirung. GEHLEN. — Durch allmälig bis zum Schmelzen gesteigerte Erhitzung gleicher Theile gekörnten Zinks und gepulverten Arsens in einer irdenen Retorte erhält man eine gut geschmolzene, graue, spröde Legirung von feinkörnigem Bruche, welche beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure reines Arsenwasserstoffgas entwickelt, unter Abscheidung eines grauen metallglänzenden Pulvers, welches überschüssiges Arsen hält, dieses beim Erhitzen entwickelt, und sich dann wieder in Säuren löst. SOUBEIRAN. — Auch beim Erhitzen [47] von Zink mit arseniger Säure erhält man Arsenzink, BERGMAN, und zwar bei 2 Th. Zinkspäne auf 1 Th. arsenige Säure unter feuriger Verpuffung, GEHLEN.

B. *Arsensaures Zinkoxyd.* — a. *Drittel.* — Beim Vermischen von halb-arsensaurem Ammoniak, Kali oder Natron mit einem Zinksalz wird die Flüssigkeit sauer, während drittel-arsensaures Zinkoxyd niederfällt. MITSCHERLICH. Der durch Arsensäure in essigsaurem Zinkoxyd bewirkte Niederschlag ist entweder dasselbe Salz, oder halb-saures. — Weifses, nicht in Wasser, aber in Arsensäure und Salpetersäure lösliches Pulver. Wasserstoffgas, über das glühende Salz geleitet, zersetzt es nach SOUBEIRAN in Wasser, Arsen und zurückbleibendes Zinkoxyd.

b. *Saures.* — Man löst Zink, Zinkoxyd oder Salz a in wässriger Arsensäure. Bei Anwendung des Zinks entwickelt sich Arsenwasserstoffgas und scheidet sich Wasserstoffarsen als ein braunes Pulver ab. Die saure Auflösung gibt beim Abdampfen Würfel. BERZELIUS. Sie gesteht, bei völliger Sättigung mit Zink, zu einer durchsichtigen Gallerte. FISCHER (*Pogg.* 9, 261).

C. *Zweifach-Schwefelarsenzink.* — Gelbroth. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelarsenzink.* — Mit Operment gesättigtes wässriges Hydrothion-Natron gibt mit neutralen Zinksalzen einen volu-

minosen citronengelben, nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag. Dieser entwickelt beim gelinden Erhitzen einen Theil des Operments und es bleibt eine harte, gelbe, zusammengebackene Verbindung des Schwefelzinks mit wenig Operment, welches letztere bei der Schmelzhitze des Glases vollständig entweicht. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 145).

E. *Fünffach-Schwefelarsenzink.* — a. *Drittel-saures.* — 3ZnS, AsS^5. — Durch Fällung eines Zinksalzes mit drittel-saurem Dreifach-Schwefelarsennatrium. Blassgelbe Flocken, nach dem Trocknen von pomeranzengelbem Pulver. — b. *Halb-saures.* — 2ZnS,AsS^5. — Durch Fällung mit dem halb-sauren Natriumsalze. Etwas lebhafter gelbe Flocken, aber nach dem Trocknen wie a gefärbt. BERZELIUS. — c. *Einfach-saures.* — Befindet sich Zinkoxyd neben Arsensäure in auch sehr überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure gelöst, so fällt Hydrothion, wenn es nicht an Arsensäure fehlt, sämmtliches Zink als gelbes Zns,AsS^5. Reducirt man aber vorher die Arsensäure durch schweflige Säure zu arseniger, so fällt Hydrothion blofs Dreifach-Schwefelarsen und lässt alles Zink gelöst. WÖHLER (*Jahresber.* 21. 2, 150).

F. *Arsensaures Zinkoxyd mit Ammoniak.* — Man versetzt salzsaures Zinkoxyd mit so viel Salmiak, dass es nicht mehr durch Ammoniak fällbar ist, und digerirt es dann mit einem Gemisch von Ammoniak und arsensaurem Kali. Der anfangs flockige, bald krystallisch werdende Niederschlag, gewaschen, [48] zwischen Papier ausgepresst und getrocknet, stellt ein weifses Pulver dar, in Säuren, Ammoniak und Kali, nicht in Wasser löslich. Verliert bei 100° das meiste Wasser nebst etwas Ammoniak, und lässt beim Glühen 84,33 Proc. Rückstand, aus 43,57 Th. Zinkoxyd und 40,76 Th. Arsensäure bestehend. BETTE (*Ann. Pharm.* 15, 141).

			BETTE.
NH^3	17	6,08	5,97
3ZnO	120,6	43,13	43,57
AsO^5	115	41,13	40,76
3HO	27	9,66	9,70
NH^3 + 3ZnO,AsO^5 + 3 Aq	279,6	100,00	100,00

Zink und Antimon.

A. *Antimon-Zink.* — Beide Metalle lassen sich leicht, und zwar nach GEHLEN und A. VOGEL ohne Lichtentwicklung zu einem harten, spröden, stahlfarbenen Gemisch zusammenschmelzen, dessen spec. Gewicht geringer ist, als das mittlere spec. Gewicht der Bestandtheile. GELLERT.

B. *Antimonsaures Zinkoxyd.* — Der durch wenig antimonsaures Kali in einer Zinkvitriollösung erzeugte Niederschlag verschwindet wieder, und wird erst bei mehr antimonsaurem Kali beständig; es setzen sich dann in einigen Stunden kleine weifse Krystallkörner an die Wandungen des Gefäfses. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser und wird gelb, ohne alles Erglimmen; es schmilzt nicht vor dem Löthrohr auf der Kohle, und lässt sich nur bei Zusatz von Alkali reduciren; es ist sehr wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

C. *Fünffach-Schwefelantimonzink.* — 3ZnS,SbS^5. — Zinkvitriol, in überschüssiges wässriges Fünffach-Schwefelantimonnatrium getröpfelt, gibt einen dunkelpomeranzengelben Niederschlag, beim Kochen in der

Flüssigkeit löslich, beim Auswaschen zum Theil durchs Filter gehend. — Bei Anwendung überschüssigen Zinkvitriols und einigem Kochen entsteht ein dunkelpomeranzengelber Niederschlag, zu einer braunrothen Masse von glänzendem Bruche austrocknend. Dieselbe entwickelt beim Glühen in einer Retorte schweflige Säure und Schwefel, und lässt 82,9 Proc. halbgeschmolzenen Rückstand. Sie löst sich in kochender Salzsäure. Sie löst sich unter Abscheidung von Schwefelzink in wässrigem Kali zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren unter schwacher Hydrothionentwicklung Fünffach-Schwefelantimon fällen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 233).

			RAMMELSBERG.
4Zn	128,8	32,71	30,85
Sb	129	32,76	30,81
8S	128	32,50	33,17
O	8	2,03	
$3ZnS,SbS^5 + ZnO$?	393,8	100,00	

[49] **Zink und Tellur.**

A. *Tellur-Zink.* — Die Metalle verbinden sich beim Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung zu einem grauen, metallglänzenden, porosen, strengflüssigen Gemisch von krystallischem Bruche, nicht in verdünnter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure löslich. BERZELIUS (*Lehrb.* 3, 384).

B. *Tellurigsaures Zinkoxyd.* — Durch doppelte Affinität. Weifse Flocken. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefeltellurzink.* — $3ZnS,TeS^2$. — Durch doppelte Affinität. Der anfangs hellgelbe Niederschlag wird allmälig braun. BERZELIUS.

Zink und Wismuth.

Wismuth-Zink? — Beide Metalle lassen sich nicht zusammenschmelzen. CRAMER. — Beim Zusammenschmelzen gleicher Theile erhält man 2 Schichten, oben Zink, unten Wismuth, wenig Zink haltend, daher heller roth, kleinkörniger und spröder, als reines Wismuth, aber sich beim Erstarren ebenfalls stark ausdehnend. MARX (*Schw.* 58, 465). — Nach dem Zusammenschmelzen von 16,12 Th. (6 At.) Zink mit 17,73 Th. (1 At.) Wismuth erhält man eine obere Schicht, aus 13,40 Th. Zink bestehend, und eine untere, 19,40 Th. betragend, von Wismuth, welches nahe am Zink, wegen beigemengten Zinks, etwas weniger blättrig ist; aber eine chemische Verbindung erfolgt nicht. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 54, 247).

Fernere Verbindungen des Zinks.

Mit Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium. — Sehr kleine Mengen von Zinn, Blei, Eisen, Kupfer oder Quecksilber vermindern die Festigkeit des Zinks; sehr wenig Eisen oder Kupfer beschleunigt seine Lösung in Säuren; sehr wenig Blei und besonders Quecksilber macht sie langsamer. KARSTEN (*J. pr. Chem.* 16, 380).

EINUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

KADMIUM.

STROMEYER. *Schw.* 22, 362; Ausz. *Gilb.* 60, 193.
HERMANN. *Gilb.* 59, 95 u. 113; 66, 276.
MEISSNER. *Gilb.* 59, 99.
ROLOFF. *Berl. Jahrb.* 1819, 250. *Gilb.* 70, 194.
KARSTEN. *Archiv für Bergbau und Hüttenwesen* 1, 209; Ausz. *Berl. Jahrb.* 1819, 244.
JOHN *in s. Handwörterbuch der Chemie* 3, 299; auch *Berl. Jahrb.* 1819, 245. — Ferner: *Berl. Jahrb.* 1820, 365.
CHILDREN. *Phil. Mag. Nro.* 259, 63; auch *Schw.* 24, 441.
CLARKE. *Ann. Phil.* 15, 272; auch *Schw.* 30, 322. Ferner: *Ann. Phil.* 18, 123; 3, 195.
HERAPATH. *Ann. Phil.* 19, 435.

[50] *Klaprothium, Melinum.*

Geschichte. Im Frühling 1818, wie es scheint, ungefähr gleichzeitig von STROMEYER und HERMANN entdeckt; von Ersterem genauer untersucht.

Vorkommen. Als Schwefelkadmium. — Aufserdem in kleiner Menge in mehreren Arten von Galmei und Blende, namentlich in der strahligen Blende von Przibram zu 2 bis 3 Procent. STROMEYER. In der Blende von Nuissière zu 1,136 Proc. DAMOUR (*J. pr. Chem.* 13, 354). Im kieselsauren Zinkoxyd von Freiberg und von Derbishyre; im kohlensauren Zinkoxyd von Mendip; im kohlensauren und kieselsauren Zinkoxyd der Cumberlandhöhle: im käuflichen englischen Zink; nicht im kohlensauren Zinkoxyd von Holywell und im kieselsauren Zinkoxyd aus Ungarn. CLARKE. Die bei der Bereitung des Zinks aus Galmei in Schlesien erhaltenen Zinkblumen (III, 1, unten) enthalten ebenfalls gegen 3 Proc. Alle diese Körper, mit der innern Löthrohrflamme behandelt, beschlagen die Kohle oder das Platin roth.

Darstellung. 1. Man löst das kadmiumhaltige Zink, Zinkoxyd oder Zinkerz in verdünnter Schwefelsäure, schlägt aus der mit Säure übersättigten Lösung das Kadmium durch hindurchgeleitetes Hydrothion nieder, löst das gefällte und ausgewaschene Schwefelkadmium in concentrirter Salzsäure, entfernt einen Ueberschuss derselben durch Verdunsten, und fällt das Kadmiumoxyd in kohlensaurem Zustande durch kohlensaures Ammoniak, welches man ein wenig im Ueberschusse zufügt, um etwa beigemischtes Kupfer oder Zink wieder zu lösen. Das ausgewaschene und durch Glühen von seiner Kohlensäure befreite Kadmiumoxyd wird mit ausgeglühtem Kienrufs in gläsernen oder irdenen Retorten mäfsig rothgeglüht, wo das Metall übergeht. STROMEYER. — 2. JOHN behandelt das kadmiumhaltende Zink mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, wobei das zugleich gelöste Kadmium durch das überschüssige Zink in grauen Flocken gefällt wird; löst diese Flocken in verdünnter Schwefelsäure, dampft letztere Lösung bis zur Trockne ab, nimmt sie wieder in Wasser auf, versetzt sie mit etwas Salzsäure und schlägt daraus durch Zink das Kadmium nieder. — 3. JOHN fällt aus der Lösung kadmiumhaltender Zinkblumen in Schwefelsäure durch Hydrothion Schwefelkadmium, zersetzt den Niederschlag durch Salpetersäure, dampft ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, und fällt das Kadmium durch Zink. — 4. Bei der Destillation des Zinks in England entwickeln sich vor den Zinkdämpfen vorzugsweise die flüchtigern Kadmiumdämpfe, mit brauner Flamme zu einem gelben, braunen oder schwarzen Oxyd

verbrennend, welches, nebst Schwefelkadmium, Zinkoxyd und Rufs, gegen 20 Proc. Kadmiumoxyd enthält, und daher durch Auflösen in Salzsäure und Fällen durch Zink viel, durch Sublimation zu reinigendes, Kadmium liefert. HERAPATH. — 5. Aus den schlesischen Zinkblumen (III, 1, unten) bereitet man das Kadmium in Schlesien im Grofsen, indem man sie mit Kohlenpulver in irdenen Röhren gelinde glüht, das in der Vorlage abgesetzte Metallpulver, welches noch zur Hälfte aus Zink besteht, noch 2mal in demselben Apparate sublimirt, und endlich das sublimirte Metall in einem Tiegel unter Talg zusammenschmelzt. HOLLUNDER (*Kastn. Arch.* 12, 245). Alles Zink lässt sich schwerlich auf diese Art entfernen.

Eigenschaften. Krystallisirt leicht in Oktaedern; von dichtem Gefüge und hakigem Bruche. Weich, jedoch härter und zusammenhaltender, als Zinn; lässt sich leicht mit dem Messer schneiden; sehr biegsam; lässt sich sehr leicht in dünne Blättchen [51] ausbreiten, oder zu Draht ziehen. STROMEYER. Gibt beim Biegen den Laut des Zinns von sich. CHILDREN. Spec. Gewicht nach dem Schmelzen 8,604 STROMEYER, 8,6355 KARSTEN, 8,67 CHILDREN, 8,677 HERAPATH, 8,75 JOHN; nach dem Hämmern 8,6944 STROMEYER, 9,05 CHILDREN. Stark glänzend; in der Farbe zwischen Zink und Zinn. — Schmilzt unter der Rothglühhitze; verdampft etwas über dem Siedpuncte des Quecksilbers ohne besondern Geruch. STROMEYER.

Verbindungen des Kadmiums.

Kadmium und Sauerstoff.

A. *Kadmiumsuboxyd?*

Kleesaures Kadmiumoxyd, in einer Retorte bis zum Schmelzpuncte des Blei's erhitzt, verwandelt sich unter Entwicklung von Wasser, Kohlensäure und Sumpfgas in ein grünes Pulver. Quecksilber zieht aus ihm kein Metall aus. An der Luft erhitzt, stöfst es unter lebhaftem Erglühen einen Rauch von braunem Oxyd aus, und lässt ein Gemenge von Metall und Oxyd, zum Theil zu goldgelben Körnern von metallhaltendem Oxyd zusammenschmelzend. Theilt verdünnter Schwefelsäure, unter gelindem Aufbrausen von noch zurückgehaltener Kohlensäure, Oxyd mit, während Metall bleibt. Liefert, mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, 106,13 Proc. Oxyd, hält also 93,3 [92,9] Proc. Metall auf 6,7 [7,1] Sauerstoff. MARCHAND (*Pogg.* 38, 145). Also ungefähr Cd^2O.

B. *Kadmiumoxyd.* CdO.

Das Kadmium wird an der Luft etwas matt. STROMEYER. Es hält sich in feuchter Luft, welche frei von Kohlensäure ist; unter Wasser der kohlensäurefreien Luft dargeboten, bedeckt es sich mit weifsem Pulver, wohl von Oxydhydrat; in kohlensäurehaltender Luft erhält es einen weifsgrauen Ueberzug, welcher Kohlensäure hält. BONSDORFF (*Pogg.* 42, 336). Unter Wasser, welches $^1/_{300}$ Kalihydrat hält, der Luft dargeboten, wird das Metall schwarzgrau, nach dem Trocknen gelb, und das Wasser hält eine Spur Kadmiumoxyd. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 14, 107). — An der Luft erhitzt, verbrennt es leicht zu Oxyd, das sich als ein braungelber, geruchloser Rauch erhebt. STROMEYER. — Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nur bei Gegenwart einer stärkern Säure, wie Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure, unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung. STROMEYER. Den Wasserdampf zersetzt das Kadmium erst über seinem Siedpuncte in Kadmiumoxyd und Wasserstoffgas, wenn ein Gemenge von Wasserdampf und Kadmiumdampf durch eine glühende Röhre geleitet wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 351). Es oxydirt

sich und löst sich rasch in kalter Salpetersäure. STROMEYER. — Man erhält das Kadmiumoxyd durch Verbrennen des Kadmiums, oder durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Oxyds.

Bald braungelbes, bald braunrothes, bald dunkelbraunes Pulver; schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der heftigsten Weifsglühhitze. STROMEYER. Spec. Gew. 6,9502 KARSTEN [52]. Von HERAPATH beim Sublimiren des Metalls in einer lufthaltenden Glasröhre in purpurnen, undurchsichtigen, strahlenförmig vereinigten Nadeln erhalten.

			STROMEYER.	JOHN.
Cd	56	87,5	87,45	90 bis 91
O	8	12,5	12,55	10 „ 9
CdO	64	100,0	100,00	100 100

(CdO = 696,77 + 100 = 796,77. BERZELIUS.)

Kohle entzieht ihm bei schwacher Glühhitze den Sauerstoff. Das sich auf der Kohle vor dem Löthrohr reducirende Kadmium verbrennt sogleich wieder, und beschlägt sie braungelb oder roth.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Kadmiumoxyd-Hydrat.* — Durch Fällen eines wässrigen Kadmiumsalzes mit ätzendem Kali. Weifs; verliert in der Glühhitze sein Wasser; zieht an der Luft Kohlensäure an. STROMEYER.

b. Mit Säuren zu *Kadmiumoxydsalzen.* Diese sind meistens farblos, röthen, wenn sie in Wasser löslich sind, Lackmus, schmecken widrig metallisch, und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Mit kohlensaurem Natron beschlagen sie in der innern Löthrohrflamme die Kohle gelb oder braunroth. Ihre Lösung in Wasser gibt folgende Reactionen: Zink fällt metallisches Kadmium in Dendriten. CLARKE's Angabe, dass auch Eisen das Kadmium fälle, widersprechen MEISSNER und FISCHER. — Hydrothion schlägt auch bei grofsem Säureüberschuss alles Kadmium als Schwefelkadmium nieder, welches anfangs citronen-, hierauf pomeranzen-gelb erscheint; eben so wirken Hydrothionalkalien, in deren Ueberschuss der Niederschlag unlöslich ist. — Frisch gefälltes gewässertes Schwefelmangan, Schwefeleisen, Schwefelkobalt und Schwefelnickel fällen aus den Kadmiumsalzen ebenfalls Schwefelkadmium. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 353). — Aetzende Alkalien fällen weifses Oxydhydrat, sehr leicht in einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak löslich, nicht in Kali oder Natron. Auch aus der Lösung in überschussigem Ammoniak fällt Hydrothion Schwefelkadmium. — Einfach- und zweifach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt weifses kohlensaures Oxyd, im Ueberschuss der kohlensauren Alkalien nicht löslich. Nur wenn das Salz viel freie Säure hält, löst sich der Niederschlag in überschüssigem kohlensauren Ammoniak. STROMEYER. — Phosphorsaures Natron fällt weifses phosphorsaures Kadmiumoxyd. — Kleesäure und kleesaure Alkalien fällen weifses kleesaures Oxyd, nicht in kleesauren Alkalien, aber leicht in Ammoniak löslich. — Der weifse Niederschlag durch Einfach-Cyaneisenkalium, und der gelbe durch Anderthalb-Cyaneisenkalium löst sich in Salzsäure. Durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron und Salzsäure wird kein Schwefelkadmium gefällt; auch geben chromsaure, bernsteinsaure und benzoesure Alkalien, so wie Galläpfeltinctur, keinen Niederschlag. — Die nicht in Wasser löslichen Kadmiumsalze lösen sich in Schwefel-, Salz- oder [53] Salpeter-Säure, und in

kaltem wässrigen schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-sauren Ammoniak.

c. Mit Ammoniak und mit Borax.

Kadmium und Kohlenstoff.

Kohlensaures Kadmiumoxyd. — Weifses Pulver, nach dem Trocknen wasserfrei, nicht in Wasser löslich. STROMEYER. Spec. Gew. ungefähr 4,4938 KARSTEN.

			STROMEYER.	JOHN.
CdO	64	74,42	74,547	72
CO^2	22	25,58	25,453	25
HO	.	.	. . .	2
CdO,CO^2	86	100,00	100,000	99

[Nach LEFORT (*J. Pharm.* (3) 12, 406) ist der in Kadmiumlösungen durch kohlensaure Alkalien gefällte Niederschlag $2(CdO,CO^2) + HO$, und das Wasser entweicht erst zwischen 80° und 120°. W.]

[Nach ROSE hat das Kadmiumoxyd eine bedeutend gröfsere Affinität zur Kohlensäure und geringere zum Wasser, als das Zinkoxyd (III, 16). Beim Fällen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd mit kohlensaurem Kali entstehen Niederschläge, die der einfachen Verbindung sehr nahe kommen, in denen aber ebenfalls um so mehr Kohlensäure durch Wasser vertreten wird, je verdünnter die Lösung und je höher die Temperatur bei der Fällung war. Die an Kohlensäure ärmste und an Wasser reichste Verbindung lässt sich durch die Formel: $59CdO,40CO^2 + 21Aq = 50(CdO,CO^2) + 9(CdO,HO) + 12Aq$ ausdrücken. — Selbst bei 300° erleiden die Verbindungen des Kadmiumoxyds mit Kohlensäure und Wasser nur einen geringen Verlust an beiden Bestandtheilen. Dagegen zieht das Kadmiumoxyd feucht schnell Kohlensäure an und verwandelt sich, anhaltend auf 300° erhitzt, in $3CdO,CO^2$. L.]

Kadmium und Boron.

Boraxsaures Kadmiumoxyd. — Durch Fällung des einfach-schwefelsauren Kadmiumoxyds mittelst Boraxes. — Weifses, schwer in Wasser lösliches Pulver. Enthält 72,115 Kadmiumoxyd gegen 27,885 Boraxsäure. STROMEYER.

Kadmium und Phosphor.

A. *Phosphor-Kadmium.* — Grau, schwach metallglänzend, sehr spröde und sehr strengflüssig. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Flamme zu phosphorsaurem Kadmiumoxyd; löst sich in Salzsäure, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. STROMEYER.

B. *Unterphosphorigsaures Kadmiumoxyd.* — Wässrige unterphosphorige Säure, mit überschüssigem kohlensauren Kadmiumoxyd kalt gesättigt, filtrirt und im Vacuum verdunstet, liefert kleine Krystalle. Diese liefern beim Erhitzen in einer Retorte, unter Sublimation von viel Phosphor, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, von welchem sich blofs eine Blase von selbst entzündet, und lassen ein Gemenge von nicht ganz 1 Th. braunem Phosphoroxyd und etwas über 99 Th. phosphorsaurem Kadmiumoxyd, in welchem auf 56,86 Oxyd 43,14 Phosphorsäure kommen. H. ROSE (*Pogg.* 12, 91).

C. *Phosphorigsaures Kadmiumoxyd.* — Durch doppelte Affinität mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd und phosphorigsaurem Ammoniak.

Der weifse Niederschlag, in einer Retorte geglüht, entwickelt ohne Feuerentwicklung, aber unter Sublimation von etwas metallischem Kadmium, reines Wasserstoffgas, und lässt eine geschmolzene, nach dem Erstarren schwarze, blasige Masse. H. ROSE (*Pogg.* 9, 41).

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Kadmiumoxyd.* — Durch Fällung eines Kadmiumsalzes mittelst halb-phosphorsauren Natrons. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches erst bei anfangender Weifsglühhitze zu einem durchsichtigen [54] Glase schmilzt, und 69,284 Kadmiumoxyd gegen 30,716 Phosphorsäure enthält. STROMEYER.

[E. *Pyrophosphorsaures Kadmiumoxyd.* — Man fällt schwefelsaures Kadmiumoxyd durch pyrophosphorsaures Natron. Weifses Pulver, welches langsam zu Boden sinkt, und in Ammoniak, pyrophosphorsaurem Natron und Säuren löslich, in Aetzkali aber unlöslich ist. Durch Glühen im Wasserstoffstrome entstehen ähnliche Producte wie beim Zinksalz. — Löst sich in wässriger schwefliger Säure und wird aus der Lösung in perlglänzenden Blättchen gefällt.

			SCHWARZENBERG.
2CdO	128,0	64,19	63,65
bPO^5	71,4	35,81	36,35
$2CdO,bPO^5$	199,4	100,00	100,00

SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 153). W.]

F. *Metaphosphorsaures Kadmiumoxyd.* — Salpetersaures Kadmiumoxyd, mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak versetzt, gibt einen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak löst, sich aber beim Aussetzen an die Luft wieder abscheidet. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 334).

Kadmium und Schwefel.

A. *Schwefel-Kadmium.* — Findet sich als *Greenockit.* — Wird als *Jaune brillant* für die Malerei dargestellt — Bildet sich schwierig beim Zusammenschmelzen von Kadmium mit Schwefel, leichter beim Glühen von Kadmiumoxyd mit Schwefel; fällt in gelben Flocken nieder beim Zusammenbringen von Hydrothion oder Hydrothionalkali mit Kadmiumsalzen. — Das natürliche erscheint in doppelt 6seitigen Pyramiden und andern Gestalten des 6gliedrigen Systems, spaltbar nach den End- und Seiten-Flächen einer 6seitigen Säule; von 4,8 BROOKE, 4,908 BREITHAUPT spec. Gew.; von der Härte des Kalkspaths; demantglänzend, halbdurchsichtig, honiggelb, von pomeranzengelbem und ziegelrothem Pulver, färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen karminroth. Verknistert bei stärkerem Erhitzen. BROOKE, BREITHAUPT. — Das künstliche ist im gefällten Zustande ein pomeranzengelbes Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen bis zum Glühen erst bräunlich, dann kermesinroth wird; schmilzt erst bei anfangender Weifsglühhitze, und gesteht beim Erkalten in durchsichtigen, citronengelben, glimmerartigen Blättchen. Bei keiner Temperatur verdampfbar. STROMEYER. Spec. Gew. des geschmolzenen künstlichen: 4,605 KARSTEN.

			STROMEYER künstlich.	CONNELL natürlich.	THOMSON natürlich.
Cd	56	77,77	78,02	77,30	77,6
S	16	22,22	21,98	22,56	22,4
Fe	.	.	.	Spur	
CdS	72	100,00	100,00	99,86	100,0

Löst sich selbst in erhitzter Salzsäure schwierig auf, wenn sie verdünnt ist; leicht, auch in der Kälte, unter heftiger Entwicklung von Hydrothiongas, ohne alle Abscheidung von Schwefel, wenn sie concentrirt ist. STROMEYER. Zersetzt den Wasserdampf wenig beim Rothglühen; gibt beim Weifsglühen Oxyd. REGNAULT. Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Hydrothion und Absatz von Schwefel. MEISSNER. Löst sich sehr wenig in Ammoniak. WACKENRODER (*Repert.* 46, 226).

B. *Schwefligsaures Kadmiumoxyd.* — Das Kadmium löst sich in wässriger schwefliger Säure unter Bildung von viel Schwefelkadmium zu schwefligsaurem Kadmiumoxyd. Der beim Einwirken der schwefligen Säure auf das Metall freiwerdende [55] Wasserstoff bildet nämlich im Status nascens mit einem Theil der schwefligen Säure Hydrothion, und dieses fällt wieder einen Theil des gelösten Kadmiumoxyds als Schwefelmetall. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 16, 1070; auch *J. pr. Chem.* 29, 288). $3Cd + 3HO + 3SO^2 = 3(CdO,SO^2) + 3H$; und $3H + SO^2 = HS + 2HO$, und $3(CdO,SO^2) + HS = 2CdO,3SO^2 + CdS + HO$.

⌈Kohlensaures Kadmiumoxyd löst sich leicht in schwefliger Säure; setzt man zu der Lösung absoluten Weingeist, so fällt ein dem Alaunerdehydrat ähnlicher Niederschlag, der beim Erhitzen in der Glasröhre kein Wasser verliert. Lässt man ihn ruhig in der Flüssigkeit, so setzen sich schöne silberähnliche Krystalle ab, die folgende Zusammensetzung haben:

			MUSPRATT.
CdO	64	55,99	
SO^2	48	28,19	27 98
2HO	18	15.82	15,90
$CdO,SO^2 + 2Aq$	130	100,00	

MUSPRATT (*Phil. Mag.* 11, 414; *Ann. Pharm.* 64, 242). W.⌉

C. *Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd.* — Die Lösung des kohlensauren Kadmiumoxyds in wässriger Unterschwefelsäure lässt beim langsamen Abdampfen eine krystallische, sehr herb schmeckende, sehr leicht in Wasser lösliche und an feuchter Luft zerfliefsende Salzmasse. HEEREN.

D. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd.* — a. *Halb.* — 1. Durch Glühen von Salz b. STROMEYER. — 2. Durch unvollkommene Fällung von b durch Kali; KÜHN (*Schw.* 60, 344); ⌈durch vollständiges Fällen von $\frac{1}{3}$ der Lösung des einfach-sauren Salzes und Kochen mit der übrigen Lösung. KÜHN. W.⌉ — Schwer in Wasser löslich, daraus in Schuppen anschiefsend. STROMEYER.

			KÜHN (1).	(2).
2CdO	128	72,32	72,01	72,6
SO^3	40	22,60	21,96	19,3
HO	9	5,08	6,03	8,1
$2CdO,SO^3 + Aq$	177	100,00	100,00	100,0

b. *Einfach.* — Krystallisirt mit Wasser in grofsen, durchsichtigen, geraden rechtwinkligen Säulen, die denen des Zinkvitriols sehr

ähnlich sind, an der Luft stark verwittern (luftbeständig nach MEISSNER), beim schwachen Erhitzen, ohne zu schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren, und sich dann beim stärkern Glühen unter Verlust von Säure in a verwandeln. Leicht in Wasser löslich. STROMEYER.

	Trocken.		STROMEYER.		Krystallisirt.		STROMEYER.
CdO	64	61,54	61,7	CdO	64	45,72	45,956
SO^3	40	38,46	38,3	SO^3	40	28,57	28,523
				4 HO	36	25,71	25,521
CdO,SO^3	104	100,00	100,0	+ 4 Aq	140	100,00	100,000

[Beim Verdunsten einer Lösung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd mit überschüssiger Schwefelsäure erhielt KÜHN feste Krusten undeutlicher Krystalle, welche $CdO,SO^3 + HO$ enthielten. W.]

[Aus heifsen Lösungen krystallisirt ein Salz in scheinbar regulären 6seitigen Pyramiden mit abgestumpften Endecken, das an der Luft nicht verwittert, aber das Krystallwasser bei 100° fast vollständig verliert. ROSE.

		Berechnung.	WEBER.
2 CdO	128	50,59	50,23
2 SO^3	80	31,62	31,80
5 HO	45	17,79	18,13
$2(CdO,SO^3) + 5Aq$	253	100,00	100,16

(*Pogg.* 85, 305). L.]

E. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkadmium.* — Hydrothiocarbon-Kalk gibt mit Kadmiumsalzen einen citronengelben, ein wenig, mit gelber Farbe, in Wasser löslichen Niederschlag. BERZELIUS.

[Kadmium und Selen.

Selenigsaures Kadmiumoxyd. — Selenige Säure fällt die Kadmiumsalze nicht. Selenigsaures Ammoniak gibt mit Chlorkadmium einen weifsen, der Alaunerde ähnlichen Niederschlag, der sich an der Luft pomeranzengelb färbt. Enthält kein Wasser. Löslich in seleniger Säure. Gibt beim Erhitzen in der Glasröhre ein gelbrothes Sublimat. MUSPRATT (*Chem. Soc. Quart. Journ.* 2, 65). W.]

Kadmium und Iod.

A. *Iod-Kadmium.* — Sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege, durch Digestion von Kadmium mit Iod und Wasser, darstellbar. Schmilzt äufserst leicht, krystallisirt beim Erkalten, oder aus Weingeist oder Wasser, in wasserhellen, luftbeständigen, grofsen 6seitigen Tafeln, von einem dem Metallglanz sich nähernden Perlglanze. — Entwickelt beim stärkern Glühen [an der Luft?] Iod. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, woraus es beim Abdampfen wieder als Iodkalium krystallisirt; aus der wässrigen Lösung fällt Hydrothion nur langsam Schwefelkadmium. STROMEYER.

[56]

			STROMEYER.
Cd	56	30,77	30,54
J	126	69,23	69,46
CdJ	182	100,00	100,00

B. *Iodsaures Kadmiumoxyd.* — Concentrirte Lösungen von iodsaurem Natron und essigsaurem Kadmiumoxyd geben sogleich einen, im überschüssigen Kadmiumsalze löslichen, anfangs voluminosen, bald zu

einem Krystallmehl zusammenfallenden Niederschlag. Nach dem Trocknen ist es ein wasserfreies weifses Pulver. Dasselbe entwickelt beim Erhitzen in der Retorte Sauerstoffgas und Ioddampf, und lässt ein braunrothes Gemisch von Kadmiumoxyd und Iodkadmium, aus welchem Wasser nichts auszieht, Salpetersäure aber Iod frei macht. — Das Pulver löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Salpetersäure und Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 566).

Kadmium und Brom.

A. *Brom-Kadmium.* — 1. Das Kadmium nimmt in der Kälte kein Brom auf; aber fast bis zum Glühen erhitzt, verschluckt es den Bromdampf unter Bildung weifser Nebel von Bromkadmium. — 2. Das gewässerte Bromkadmium geht beim Erhitzen in trocknes über. — Das Bromkadmium schmilzt leicht (und krystallisirt beim Erkalten, CROFT), und sublimirt sich bei stärkerem Erhitzen in weifsen abgerundeten perlglänzenden Blättchen. — Es wird durch erhitzte Salpetersäure zersetzt, löst sich aber in Salzsäure, Essigsäure, Weingeist und Aether ohne Zersetzung. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 387).

			BERTHEMOT.
Cd	56	41,66	41,47
Br	78,4	58,34	58,53
CdBr	134,4	100,00	100,00

Gewässertes Bromkadmium oder *Hydrobrom-Kadmiumoxyd.* — Das Bromkadmium löst sich leicht in Wasser. Man erhält die Lösung durch Digestion von Kadmium mit Brom und Wasser. Dieselbe liefert beim Abdampfen und Erkälten lange, weifse, verwitternde Nadeln. BERTHEMOT. Sie verlieren bei 100° die eine Hälfte ihres Wassers, bei 200°, ohne zu schmelzen, die andere, ein schmelzartiges Ansehen annehmend. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 241). Bei raschem Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, worauf sie zu trocknem Bromkadmium werden. BERTHEMOT. Vergl. CROFT (*Phil. Mag. J.* 21, 356).

	Krystallisirt.		CROFT.	RAMMELSBERG.
CdBr	134,4	78,87	79,05	80,5
4 HO	36	21,13	20,95	19,5
CdBr + 4 Aq	170,4	100,00	100,00	100,0

B. *Bromsaures Kadmiumoxyd.* — Man fällt schwefelsaures Kadmiumoxyd durch bromsauren Baryt, und verdunstet das Filtrat in einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl. — [57] Durchsichtige rhombische Säulen, mit Winkeln von 127 und 53°, die scharfen Seitenkanten abgestumpft, und durch 2 schmale Flächen zugeschärft; die Enden mit 4 Flächen zugespitzt. Die Krystalle geben beim Erhitzen Bromdampf und Sauerstoffgas, und lassen ein braunes Gemenge von Kadmiumoxyd und, durch Wasser ausziehbaren, Bromkadmium. Sie lösen sich in 0,8 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 74).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
CdO	64	33,44	33,38
BrO^5	118,4	61,86	61,92
HO	9	4,70	4,70
CdO,BrO^5 + Aq	191,4	100,00	100,00

Kadmium und Chlor.

A. *Chlor-Kadmium.* — Durch Schmelzen des salzsauren Kadmiumoxyds. Erscheint nach dem Schmelzen als eine durchsichtige, metallisch perlglänzende Masse von blättrigem Gefüge; krystallisirt durch Sublimation in durchsichtigen glimmerartigen Blättchen von demselben Glanze. Schmilzt vor dem Glühen, verdampft bei etwas stärkerer Hitze. — Verliert an der Luft Durchsichtigkeit und Glanz und zerfällt zu einem weifsen Pulver. STROMEYER.

			STROMEYER.
Cd	56	61,27	61,39
Cl	35,4	38,73	38,61
CdCl	91,4	100,00	100,00

Gewässertes Chlorkadmium oder *salzsaures Kadmiumoxyd.* — Durchsichtige, rechtwinklige Säulen, leicht in der Wärme verwitternd; leicht in Wasser löslich. STROMEYER, JOHN.

B. *Ueberchlorsaures Kadmiumoxyd.* — Die Auflösung des Oxyds in der wässrigen Säure lässt beim Verdunsten in der Darre eine durchsichtige, zerfliefsliche, in Weingeist lösliche Krystallmasse. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305).

Kadmium und Fluor.

Fluor-Kadmium. — Setzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung in weifsen, undeutlich krystallischen Rinden fest an die Wandungen des Gefäfses ab. Schwierig in reinem Wasser, leichter in wässriger Flusssäure löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 26).

Kadmium und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Kadmium?* — Wird wie das Stickstoffzink erhalten (III, 33). Es muss immer überschüssiger Salmiak vorhanden sein. Die Flüssigkeit trübt sich (bei der Bereitung des Stickstoffzinks bleibt sie klar), indem das am —Pol freiwerdende Ammoniak Kadmiumoxydhydrat fällt, welches sich jedoch dem —Pol zunächst durch das weiter entwickelte Ammoniak wieder löst. Am —Pol setzt sich bald eine schwammige, [58] dunkel bleigraue, nicht krystallische Masse ab, sichtlich zunehmend, welche nach dem Pressen zwischen Glasplatten einem bleigrauen Amalgam ähnlich wird, und nach dem Waschen und Trocknen 4,8 spec. Gew. zeigt. 5 Gran dieser Masse liefern beim Erhitzen 0,18 bis 0,25 Cubikzoll engl. Stickgas, frei von Wasserstoffgas, und lassen einen gelbgrünen Rückstand, dem einige Kadmiumkügelchen beigemengt sind. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 99; auch *Pogg.* 54, 101).

B. *Salpetersaures Kadmiumoxyd.* — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln, STROMEYER; die an der Luft zerfliefsen, MEISSNER; und sich in Weingeist lösen, ohne dessen Flamme anders zu färben, CHILDREN.

Trocken.			STROMEYER.	Krystallisirt.			STROMEYER.
CdO	64	54,24	54,09	CdO	64	41,56	42,15
NO^5	54	45,76	45,91	NO^5	54	35,07	35,78
				4 HO	36	23,37	22,07
CdO,NO^5	118	100,00	100,00	+ 4Aq	154	100,00	100,00

C. *Kadmiumoxyd-Ammoniak.* — Wässriges Ammoniak löst leicht das Kadmiumoxyd auf, welches sich zuerst weifs färbt, und lässt

es beim Abdampfen als gallertartiges Hydrat zurück. STROMEYER. — Kali fällt das Kadmiumoxyd aus seiner Lösung in Ammoniak. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 319).

Wässriges kohlensaures Ammoniak löst nach STROMEYER kein Kadmiumoxyd auf; nach JOHN und HERAPATH höchstens eine Spur, nach CLARKE eine größere Menge.

D. *Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak.* — Die Lösung des unterschwefelsauren Kadmiumoxyds in erwärmtem Ammoniak, freiwillig verdunstend, setzt die Verbindung als Krystallmehl ab, jedoch, weil beim Verdunsten einige Zersetzung eintritt, mit Kadmiumoxydhydrat und unterschwefelsaurem Kadmiumoxyd verunreinigt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 298).

			RAMMELSBERG.
$2NH^3$	34	20,00	18,32
CdO	64	37,65	38,12
S^2O^5	72	42,35	
$2NH^3 + CdO,S^2O^5$	170	100,00	

E. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak.* — 100 Th. trocknes schwefelsaures Kadmiumoxyd verschlucken unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem weifsen Pulver 48,69 Th. (3 At.) Ammoniak. Die Verbindung entwickelt beim Glühen, unter Sublimation von sehr wenig schwefligsaurem Ammoniak, viel Ammoniakgas. Sie löst sich in Wasser unter Abscheidung von Kadmiumoxyd. H. ROSE (*Pogg.* 20, 152).

			H. ROSE.
$3NH^3$	51	32,9	32,74
CdO,SO^3	104	67,1	67,26
$3NH^3+CdO,SO^3$	155	100,0	100,00

F. *Iodkadmium-Ammoniak.* — a. $3NH^3,CdJ$. — Trocknes Iodkadmium absorbirt das Ammoniakgas nicht bei gewöhnlicher Temperatur; aber bei gelindem Erwärmen nimmt [59] es 27,789 Proc. Ammoniak unter Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem feinen weifsen Pulver auf. Beim Erhitzen entwickelt es wieder alles Ammoniak. Wasser scheidet aus dem Pulver Kadmiumoxydhydrat ab, welches etwas Iod zurückhält, und gibt eine Lösung, die noch etwas Kadmium hält, und beim Erwärmen Ammoniak entwickelt. RAMMELSBERG. — b. NH^3,CdJ. — Die Lösung des Iodkadmiums in erwärmtem Ammoniak setzt beim Erkalten sehr kleine Krystalle ab, und die Mutterlauge beim Abdampfen unter Zusatz von Ammoniak noch mehr. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, und lassen unter Verlust des Ammoniaks und von, nicht wesentlichem, Wasser, Iodkadmium. Sie werden durch Wasser zersetzt, wie a. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 153).

	a		RAMMELSBERG.		b		RAMMELSBERG.
$3NH^3$	51	21,89	21,75	NH^3	17	8,54	7,15
CdJ	182	78,11	78,25	CdJ	182	91,46	91,37
HO	.	.	.	.	.	.	1,48
$3NH^3,CdJ$	233	100,00	100,00	NH^3,CdJ	199	100,00	100,00

Die Lösung des iodsauren Kadmiumoxyds in wässrigem Ammoniak liefert beim freiwilligen Verdunsten neben Krystallen von iodsaurem Ammoniak auch Krystallrinden, die wahrscheinlich iodsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak halten. RAMMELSBERG.

G. *Bromkadmium-Ammoniak.* — a. $2NH^3,CdBr$. — Gepulvertes trocknes Bromkadmium schwillt in Ammoniakgas unter Aufnahme von 2 At. Ammoniak (2 bis 3, CROFT) zu einem voluminosen weifsen Pulver auf. Beim Erhitzen entwickelt sich alles Ammoniak; beim Auflösen in Wasser scheidet sich ein Theil des Oxyds ab. RAMMELSBERG. — b. $NH^3,CdBr$. — Concentrirtes wässriges Bromkadmium, mit Ammoniak übersättigt, liefert beim Verdunsten kleine farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen und gegen Wasser wie a verhalten. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 241). Aus der Lösung des Bromkadmiums in warmem wässrigen Ammoniak setzt sich die Verbindung bei schnellem Abkühlen in Krystallkörnern, bei langsamem in regelmäfsigen Oktaedern ab. CROFT (*Phil. Mag. J.* 21, 356).

	a		RAMMELSBERG.
$2NH^3$	34	20,19	22,26
Cd	56	33,25	77,74
Br	78,4	46,56	
$2NH^3,CdBr$	168,4	100,00	100,00

	b		RAMMELSBERG.	CROFT.
NH^3	17	11,23	10,66	11,69
Cd	56	36,99	38,19	
Br	78,4	51,78		
$NH^3,CdBr$	151,4	100,00		

H. *Bromsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak.* — Die concentrirte Lösung des bromsauren Kadmiumoxyds, mit so viel Ammoniak gemischt, dass sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder löst, liefert beim Verdunsten unter einer Glocke, welche gebrannten Kalk hält, Krystalle. Das Gemisch [60] zersetzt sich sowohl beim Abdampfen in der Wärme, als bei der Verdünnung, unter Absatz weifser Flocken von bromfreiem Kadmiumoxydhydrat. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 74).

$3NH^3$	51	12,27
$2CdO$	128	30,78
$2BrO^5$	236,8	56,95
$3NH^3 + 3(CdO,BrO^5)$	415,8	100,00

I. *Chlorkadmium-Ammoniak.* — a. $3NH^3,CdCl$. — 100 Th. gepulvertes trocknes Chlorkadmium verschlucken zuerst langsam, dann rasch, unter Wärmeentwicklung und Anschwellen, 53,56 Th. (gegen 3 At.) Ammoniakgas. Die Verbindung verliert an der Luft Ammoniak, bis sie geruchlos geworden und in die folgende Verbindung übergegangen ist. — b. $NH^3,CdCl$. — Chlorkadmium gibt bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak ein weifses Pulver, welches sich beim Erwärmen löst, und beim Erkalten wieder als Krystallpulver niederfällt. Dasselbe verliert beim Erhitzen 16,63 Proc. (1 At.) Ammoniak, aber mit etwas Salmiak, daher der Rückstand nicht mehr völlig in Wasser löslich ist. CROFT (*Phil. Mag. J.* 21, 355).

K. *Chlorkadmium-Salmiak* oder *Chlorkadmium-Ammonium.* — $NH^4Cl,CdCl$. — Die concentrirte Lösung von Chlorkadmium und Salmiak zu gleichen Atomen liefert zuerst silberglänzende Nadeln, welche 1 At. Wasser halten, aber allmälig verschwinden, und durch grofse Rhomboe-

der, welche wasserfrei sind, ersetzt werden. Etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. CROFT.

Das reine, gewässerte, kohlensaure und phosphorsaure Kadmiumoxyd löst sich leicht in schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-saurem Ammoniak. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 32).

Kadmium und Kalium.

A. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Kali.* — Liefert Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks. MITSCHERLICH.

B. *Iod-Kadmiumkalium.* — KJ,CdJ. — Nicht krystallisirbar, sehr leicht in Wasser, etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. CROFT.

C. *Brom-Kadmiumkalium.* — KBr,CdBr. — Wasserhaltende Nadeln, sehr leicht in Wasser, etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. CROFT.

D. *Chlor-Kadmiumkalium.* — KCl,CdCl. — Liefert dieselben wasserfreien und gewässerten Krystalle, wie Chlorkadmium-Salmiak. Löst sich nicht so leicht in Wasser, wie C, und auch etwas in Weingeist und Holzgeist. CROFT.

Kadmium und Natrium.

Kohlensaures Natron löst vor dem Löthrohr nicht das Kadmiumoxyd. BERZELIUS.

[61] A. Schmelzender *Borax* löst das Oxyd zu einem klaren, in der Hitze gelblichen, in der Kälte fast farblosen Glase, welches bei einiger Sättigung mit Oxyd durch schwaches, stofsweises Blasen milchweifs, bei stärkerer Sättigung durch blofses Erkälten emailweifs wird, und welches auf der Kohle wegen Reduction und Verdampfung von Kadmium beständig kocht. BERZELIUS.

B. *Phosphorsalz* löst das Oxyd reichlich zu einem klaren Glase auf, welches, wenn es gesättigt ist, beim Abkühlen milchweifs wird. BERZELIUS.

C. *Chlor-Kadmiumnatrium.* — NaCl,CdCl. — Warzige Krystalle, 3 At. Wasser haltend, in 1,4 Th. Wasser von 16° und auch etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. CROFT.

Kadmium und Kalk.

Unterphosphorigsaurer Kadmiumoxydkalk? — Durch Kochen von überschüssigem kleesauren Kadmiumoxyd mit unterphosphorigsaurem Kalk und Wasser, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum erhält man eine Krystallmasse, welche beim Erhitzen in der Retorte leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und sich dadurch vom reinen unterphosphorigsauren Kadmiumoxyd unterscheidet. Sie hält unterphosphorigsauren Kalk 3,74, — unterphosphorigsaures Kadmiumoxyd 68,80, — Wasser 27,46 (4 At.). H. ROSE (*Pogg.* 12, 294).

Kadmium und Silicium.

Gewässertes Fluor-Siliciumkadmium. — Lange, wasserhelle, sehr leicht in Wasser lösliche Säulen, in warmer Luft zu einer undurchsichtigen, leicht zerfallenden Masse verwitternd. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 199).

Kadmium und Scheel.

A. *Scheelsaures Kadmiumoxyd.* — a. *Einfach.* — Einfach-scheelsaures Kali oder Natron fällt aus Kadmiumsalzen ein weifses Pulver, welches sich beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers röthlich oder gelblich, dann beim Glühen blauschwarz färbt, und dabei stark zusammenbackt. Es löst sich in Phosphorsäure, Kleesäure und Ammoniak, nicht in Wasser. — b. *Zweifach.* — Durch Fällung mit zweifach-scheelsaurem Alkali. Der weifse pulverige Niederschlag ist wasserfrei; er wird beim Glühen grau und backt zusammen; er löst sich in Phosphorsäure, Kleesäure, Essigsäure und Ammoniak, nicht in Wasser. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 341).

a, geglüht.			ANTHON.	a, gewässert.			ANTHON.
CdO	64	34,78	35,87	CdO	64	31,68	33
WO^3	120	65,22	64,13	WO^3	120	59,41	59
				2HO	18	8,91	8
CdO,WO^3	184	100,00	100,00	+ 2Aq	202	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelkadmium.* — CdS,WS^3. — Fällt beim Vermischen der Lösungen eines Kadmiumsalzes und [62] des Dreifach-Schwefelscheelkaliums sogleich als citronengelbes Pulver nieder. BERZELIUS.

Kadmium und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Kadmiumoxyd.* — Molybdänsaures Ammoniak erzeugt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd einen grauweifsen Niederschlag, welcher durch gelindes Glühen bräunlich wird. BRANDES.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänkadmium.* — Durch Fällen eines Kadmiumoxydsalzes mit Dreifach-Schwefelmolybdänkalium. Dunkelbrauner, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänkadmium.* — Durch Fällen mit Vierfach-Schwefelmolybdänkalium. Rother Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 286).

Kadmium und Vanad.

Vanadsaures Kadmiumoxyd. — a. *Einfach.* — Beim Mischen concentrirter Lösungen eines einfach-vanadsauren Alkali's und eines Kadmiumsalzes fällt ein Theil sogleich mit gelber Farbe nieder, allmälig weifs werdend; der gröfsere Theil des Salzes setzt sich erst später als weifse Krystallrinde ab. — b. *Zweifach.* — In Wasser löslich. BERZELIUS.

Uebermangansaures Kali fällt nicht das salzsaure Kadmiumoxyd. FROMHERZ.

Kadmium und Arsen.

A. *Dreifach-Schwefelarsenkadmium.* — Man fällt ein Kadmiumsalz durch die gesättigte Lösung des Dreifach-Schwefelarsens in Hydrothionammoniak. — Der blassgelbe, nach dem Trocknen pomeranzengelbe Niederschlag wird in der Hitze halbflüssig, und verwandelt sich, durch Verlust von Operment, in eine aufgeblähte, metallischgraue

Verbindung von Schwefelkadmium mit wenig Operment, die ein dunkelgelbes Pulver gibt. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 146).

B. *Fünffach-Schwefelarsenkadmium.* — Wässriges Fünffach-Schwefelarsennatrium fällt die Kadmiumsalze hellgelb. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 88).

Kadmium und Antimon.

Fünffach-Schwefelantimonkadmium. — Die Lösung des Schlippeschen Salzes gibt mit einem Kadmiumsalze, wenn ersteres vorwaltet, einen hellpomeranzengelben, wenn letzteres, einen dunkleren, bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit rothbraun werdenden Niederschlag. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 236).

[63]

Kadmium und Tellur.

Zweifach-Schwefeltellurkadmium. — Wie Cerium (II, 824).

Fernere Verbindungen des Kadmiums.

Mit Kupfer, Quecksilber und Platin.

ZWEIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

ZINN.

PROUST. *J. Phys.* 51, 173; auch *Scher. J.* 8, 481. — *J. Phys.* 61, 338; auch *N. Gehl.* 1, 249; auch *Gilb.* 25, 440.
BERZELIUS. *Schw.* 6, 284. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 5, 141; auch *N. Tr.* 2, 2, 359.
J. DAVY. *Schw.* 10, 321.
GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* 1, 40.

Etain, Stannum, Jupiter.

Geschichte. Das metallische Zinn war schon zu Moses Zeiten bekannt; es wurde von den Phöniciern aus Spanien und England geholt. Das Doppelt-Chlorzinn wurde im 16. Jahrhundert von LIBAVIUS entdeckt. Die Bereitung des Musivgoldes lehrte schon KUNKEL. PELLETIER, PROUST, J. DAVY und BERZELIUS haben am meisten zur Kenntniss der Zinnverbindungen beigetragen.

Vorkommen. Meistens als Oxyd, im Zinnstein; selten mit Schwefel und Kupfer, im Zinnkies. In sehr kleinen Mengen findet sich das Zinnoxyd im Saidschützer Wasser, und in manchen Meteorsteinen, BERZELIUS; im Manganepidot und Braunstein aus Piemont, und in allen skandinavischen Epidoten, SOBRERO.

Darstellung im Grofsen. Man verkleinert den Zinnstein, röstet ihn, um Arsen und Schwefel der beigemengten Erze zu verjagen, und die übrigen Metalle in lockere, durch Waschen vom schwereren Zinnstein zu entfernende, Oxyde zu verwandeln, und schmelzt ihn in Berührung mit Kohle entweder in Schachtöfen, oder in Flammöfen, zum Theil unter

Zusatz eines kalkigen Flussmittels. — *Reinigung im Grofsen.* — 1. Durch gelindes Erhitzen, wobei das reinere Zinn schmilzt und abläuft, während die strengflüssigeren Legirungen des Zinns mit den fremdartigen Metallen ungeschmolzen zurückbleiben. — 2. Durch Schmelzen bei unvollkommenem Zutritt der Luft, wo sich die fremdartigen Metalle nebst einem Theile des Zinns vorzugsweise oxydiren. — Das *Malacca-* und *Banka-Zinn* und [64] *englische Korn-Zinn* ist das reinste; hierauf folgt das *gemeine englische Kornzinn;* hierauf das *englische Blockzinn* und das *sächsische* und *böhmische Bergzinn;* dann das *Abgangs-* und *Abstrich-Zinn.* — Die Verunreinigungen bestehen in Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Eisen und Kupfer; sie bleiben beim Auflösen des Zinns in Salzsäure gröfstentheils als schwarzes Pulver zurück; der gröfsere Theil des Arsens entwickelt sich dabei als Arsenwasserstoffgas, und lässt sich durch die Methode von Marsh entdecken. Stürenberg (*Ann. Pharm.* 29, 216) fand in allem käuflichen Zinn, und daher auch im Stanniol und Weifsblech, Arsen, nur nicht in einer Sorte von Bankazinn und von englischem Kornzinn, und auch Chevallier (*J. Chim. med.* 16, 250) erhielt beim Auflösen von angeblich arsenfreiem Bankazinn, wobei sich kein schwarzes Pulver abschied, arsenhaltendes Wasserstoffgas. — *Reinigung im Kleinen.* Man oxydirt Zinnfeile durch überschüssige Salpetersäure, wäscht das erhaltene Oxyd mit Salzsäure und Wasser aus, und reducirt es durch schwaches Weifsglühen in einem verschlossenen Kohlentiegel. Beim Waschen blofs mit Wasser hält das Zinnoxyd Kupferoxyd zurück.

Eigenschaften. Krystallsystem 4gliedrig. — Leitet man einen schwachen Strom der Daniell'schen Batterie (I, 350) durch wässriges salzsaures Zinnoxydul, so dass die +El. mittelst einer Zinnplatte zugeführt wird, so setzen sich in 4 Tagen an den —Polardraht vollkommene Krystalle des 4gliedrigen Systems, *Fig.* 39, ohne p-Fläche, dagegen mit den 4 a-Flächen und mit 8, auf e und a gesetzten Zuspitzungsflächen. Häufig kommen Zwillingskrystalle vor. Miller (*Phil. Mag. J.* 22, 263). — Mather (*Sill. amer. J.* 27, 254) erhielt auf Zinn, unter salzsaurer Zinnlösung befindlich, rechtwinklig 4seitige Krystalle von Zinn. — Brooke erhielt durch langsames Erkälten des geschmolzenen Zinns, und Abgiefsen des noch flussigen Theils 6seitige Nadeln. — Dagegen erhielt Pajot (*J. Phys.* 38, 52) auf diese Weise rhombische Säulen; und Breithaupt (*Schw.* 52, 171) sah Zinn aus einem Cornwalliser Zinnofen in kurzen regelmäfsig 6seitigen Säulen krystallisirt. Diese Krystalle hält Miller für $CuSn^2$. Frankenheim (*Pogg.* 40, 456) schliefst aus den Winkeln der Dendriten eines Zinnbaums, dass seine Krystalle dem regelmäfsigen System angehören. — Spec. Gew. der Zinnkrystalle 7,178 und nach ihrem Schmelzen und Erstarren 7,293 Miller; des nach dem Schmelzen erstarrten Zinns 7,291 Brisson, 7,2911 Kupffer, 7,2905 Karsten; des gewalzten 7,299 Brisson. Weicher als Gold, härter als Blei; zeigt hakigen Bruch. Knistert beim Biegen. Dieses *Geschrei des Zinns* ist von der Verschiebung der Krystalltheile, aus welchen es besteht, abzuleiten. — Lässt sich nicht zu feinem Draht ziehen, aber in dünne Platten ausdehnen. *Stanniol, unächtes Blattsilber.* — Bläulichweifs, stark glänzend. — Schmilzt bei 222,5° G. A. Erman, bei 228° Crighton, bei 230° Kupffer, bei 267° Morveau, und zieht sich beim Erstarren schwach zusammen, Marx. Siedet in der Weifsglühhitze. — Der dem Zinn zugeschriebene widrige Geruch kommt ihm nicht an und für sich zu, sondern entwickelt sich erst aus seiner Einwirkung auf thierische Theile, wie Finger, mit denen es in Berührung kommt. — Das Zinn wird durch mäfsig starke Salpetersäure, ohne sich zu lösen, zu einem weifsen Pulver zerfressen. — Auch lässt es sich durch sein Verhalten gegen Goldlösung, welche überschüssige Salzsäure hält, leicht von ähnlichen Metallen unterscheiden; seine gereinigte Oberfläche färbt sich dadurch schwarz, ohne Gasentwicklung; Zink färbt sich schwarz unter Gasentwicklung, Blei schwärzt sich nicht. Friedemann (*Repert.* 77, 224).

[65] *Verbindungen des Zinns.*

Zinn und Sauerstoff.

A. *Zinnoxydul.* SnO.

Protoxyde d'Etain. — *Bildung.* Das Zinn zersetzt langsam das mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Kali verbundene Wasser und löst sich in diesen Stoffen als Oxydul auf. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas hält Arsen, wenn dieses im Zinn vorkam. — Auch die wässrigen Lösungen von Salmiak, Kochsalz, zweifach-schwefelsaurem Kali, Alaun, Weinstein und Boraxweinstein lösen in der Wärme etwas Zinn als Oxydul auf; sehr wenig lösen die von salpetersaurem Natron, einfach-weinsaurem Kali und Seignettesalz. Die Lösungen von kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Natron, salzsaurem Baryt oder Kalk, schwefelsaurer Bittererde, und weinsaurem Kaliammoniak behalten zwar nichts gelöst, bewirken aber an der Luft den Absatz von Zinnoxyd. Salpeter, Borax und halbphosphorsaures Natron sind ohne alle oxydirende Wirkung. Linder (*Berl. Jahrb.* 32, 2, 99). Cludius (*J. pr. Chem.* 9, 161).

Darstellung. 1. Man schlägt das Zinnoxydul aus seiner Auflösung in Salzsäure durch überschüssiges kohlensaures Kali als Hydrat nieder, wäscht dieses mit ausgekochtem Wasser, bei möglichst abgehaltener Luft, schnell aus, trocknet es bei höchstens 80°, und befreit es durch Erhitzen in einer, ganz mit dem Hydrat, und aufserdem mit Wasserstoff- oder kohlensaurem Gas gefüllten, Retorte vom Wasser. Berzelius. — 2. Man fällt das salzsaure Zinnoxydul durch überschüssiges Ammoniak, und verwandelt das abgeschiedene Zinnoxydulhydrat dadurch, dass man die Flüssigkeit einige Zeit kochen lässt, in wasserfreies Oxydul, welches man schnell auswäscht und trocknet. Gay-Lussac. — 3. Man sättigt wässrige Salzsäure mit Zinn, dampft die Lösung in Berührung mit einem Zinnstück ab, bis geschmolzenes Einfach-Chlorzinn bleibt, nimmt das Zinn heraus, mengt 1 At. Chlorzinn (= 94,4 Th.) in einem Mörser mit 1 At. (= 143,2 Th.) oder mehr krystallisirtem kohlensauren Natron, erhitzt das flüssige Gemenge in einer Schale unter fleifsigem Umrühren, bis es durch und durch schwarz ist, zieht nach dem Erkalten das Chlornatrium mit kochendem Wasser aus, wäscht damit das Oxydul auf dem Filter, und trocknet es bei gelinder Wärme. Sandall (*Phil. Mag. J.* 12, 216; auch *J. pr. Chem.* 14, 254). Diese Weise ist vorzüglich. Böttger (*Ann. Pharm.* 29, 87).

Schwarzes Pulver, von 6,666 spec. Gew., nach dem Zerreiben braungrüngrau. Berzelius. Olivengrün. Gay-Lussac. Blauschwarz oder schiefergrau. Sandall. Wenn man Zinnoxydulhydrat mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge von Kalilauge kocht, so verwandelt sich das ungelöst bleibende in kleine, harte, glänzende, schwarze Krystalle von wasserfreiem Oxyd. Diese zerfallen bei 200° unter Verknistern und Anschwellen zu dem olivengrünen Oxydul, wie es Gay-Lussac erhielt. Dampft man eine sehr verdünnte Salmiaklösung ab, in welcher Zinnoxydulhydrat vertheilt ist, so verwandelt sich dieses, sobald Salmiak krystallisirt, in wasserfreies Oxydul, in Gestalt eines zinnoberrothen Pulvers, welches sich durch Reiben mit [66] einem harten Körper sogleich in das grünbraune Oxyd verwandeln lässt. Also 3 Modificationen: krystallisirt, olivengrün und roth. Fremy (*Compt. rend.* 15, 1107; auch *N. J. Pharm.* 3, 28).

⌈Roth (*Ann. Pharm.* 60, 214) erhält die rothe Modification, indem er vollständig ausgewaschenes weifses Zinnoxydulhydrat bei 56° mit einer Lösung von Zinnoxydul in Essigsäure digerirt, in welcher ein geringer Ueberschuss von Säure enthalten ist und die ein spec. Gewicht von 1,06 hat. Das Zinnoxydul verwandelt sich alsdann in schwere harte krystallische Körner, welche beim Zerreiben ein grünlich braunes Pulver geben; beim Erhitzen entzünden sie sich

und werden im Sonnenlicht schnell schwarz. Gegen Reagentien verhalten sie sich wie gewöhnliches Zinnoxydul. W.]

			Berzelius.	J. Davy.	Gay-Lussac.	Proust.
Sn	59	88,06	88,028	88,01	88,106	87
O	8	11,94	11,972	11,99	11,894	13
SnO	67	100,00	100,000	100,00	100,000	100

(SnO = 735,29 + 100 = 835,29. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch Kohle in stärkerer Glühhitze, durch Kalium bei geringer Erhitzung und unter Feuerentwicklung zu Metall; durch Schwefel zu Schwefelzinn und schwefliger Säure; durch Kochen mit wenig erhitzter Kalilauge in Metall und sich auflösende Zinnsäure.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Zinnoxydulhydrat.* — Fällt beim Vermischen des aufgelösten salzsauren Zinnoxyduls mit überschüssigem kohlensauren Kali oder mit überschüssigem Ammoniak als ein blendend weifses Pulver nieder, welches nach Proust 5 Proc. Wasser enthält, die es nach Berzelius sowohl durch gelindes Erhitzen, als auch durch Kochen mit Wasser verliert. [Nach Schaffner ist der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag nicht das Hydrat, sondern ein basisches Salz. Die Formel des Hydrats ist 2SnO,HO. W.]

b. Mit den Säuren zu *Zinnoxydulsalzen.* Man erhält sie durch Auflösen des metallischen Zinns, des Oxyduls oder seines leichter löslichen Hydrats in Säuren. Sie sind meistens ungefärbt oder gelblich, röthen Lackmus und schmecken sehr unangenehm metallisch. Sie entziehen der Luft und vielen Sauerstoffverbindungen begierig den Sauerstoff, und gehen dadurch in Zinnoxydsalze über; sie fällen daher salzsaures Goldoxyd purpurn oder braun u. s. w. Das Genauere s. beim salzsauren Zinnoxydul. — Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und lassen bei Luftzutritt Zinnoxyd. In der innern Löthrohrflamme auf der Kohle geben sie mit kohlensaurem Natron Zinnkörner. — Zink und Kadmium schlagen aus der wässrigen Lösung das Zinn baumförmig nieder. *Zinnbaum, Arbor Jovis.* Essigsaures Zinnoxydul wird durch Zink und Kadmium nicht gefällt. Eisen reducirt das Zinn aus dem salz- oder essig-sauren Salze nur, wenn zum Wasser, in welchem sich das Eisen befindet, höchst langsam die etwa in einer Blase enthaltene und eingetauchte Zinnlösung durch Endosmose tritt; in der Siedhitze fällt Eisen nicht das salzsaure Zinnoxydul. Blei reducirt anfangs ein wenig Zinn, in schönen Nadeln, dann hört alle Wirkung auf. Fischer (*Pogg.* 9, 263; 10, 603). Hydrothiongas und Hydrothionammoniak fällen dunkelbraunes gewässertes Einfach-Schwefelzinn. Dieses löst sich in einem grofsen Ueberschusse von Hydrothionammoniak, falls dieses hydrothioniges hält, und wird daraus durch Säuren als gelbes Zweifach-Schwefelzinn gefällt. H. Rose. — Die Gränze der Fällung durch Hydrothion findet bei der 120000fachen Verdünnung statt. Pfaff. — Die Lösung von 1 Th. krystallisirtem salzsauren Zinnoxydul in 100 Th. Wasser, mit 15 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. gemischt, wird durch Hydrothion noch sogleich gefällt; bei 25 Salzsäure erst nach einiger Zeit; bei 40 Salzsäure gar nicht, aber sogleich bei Zusatz von mehr Wasser. Reinsch (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Iodkalium gibt einen gelbweifsen käsigen Niederschlag, [67] welcher sich bei richtigem Verhältnisse und richtiger Concentration bald in rothes Einfach-Iodzinn verwandelt. — Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali fällen weifses Oxydulhydrat, in einem Ueberschusse dieser Fällungsmittel nicht löslich. — Ein Ueberschuss von Kali dagegen löst das

gefällte Hydrat wieder auf zu einer Flüssigkeit, welche langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen metallisches Zinn krystallisch oder als schwarzes Pulver absetzt, und zinnsaures Kali gelöst behält. — Phosphorsaures Natron fällt weifses phosphorsaures Oxydul. — Kleesäure fällt weifses kleesaures Oxydul. — Krokonsaures Kali fällt die Zinnoxydulsalze pomeranzengelb; bernsteinsaure und benzoesaure Alkalien fällen sie nach PFAFF bis zu ihrer 10000fachen Verdünnung weifs. — Galläpfeltinctur gibt, wenn die Säure nicht zu sehr vorherrscht, reichliche hellgelbe Flocken. — Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt weifse, in Salzsäure lösliche Niederschläge. — Die nicht in Wasser löslichen Zinnoxydulsalze lösen sich, wofern sie nicht geglüht wurden, in Salzsäure, nicht in Salmiak.

c. Mit Kali und Natron.

Mittlere Oxydationsstufen des Zinns zwischen Oxydul und Oxyd.

a. *Zinnsesquioxydul.* Sn^2O^3. — 1. Man kocht etwas überschüssiges wässriges salzsaures Zinnoxydul mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat oder Manganoxydhydrat, und wäscht das niederfallende Sesquioxydulhydrat aus. FUCHS (*Kastn. Arch.* 23, 368). — $Fe^2O^3 + 2SnCl = Sn^2O^3 + 2FeCl$. — Es bleibt hier leicht Eisenoxydhydrat beigemengt. BERZELIUS. — In der Kälte wirkt das frischgefällte Eisenoxydhydrat viel langsamer, als beim Kochen; getrocknetes Hydrat bedarf anhaltenden Siedens; feingepulverter Eisenglanz wirkt auch beim Kochen nur sehr unvollständig. Auch wenn das salzsaure Zinnoxydul keine freie Säure hält, löst sich im Anfange etwas Eisen auf, bevor die Fällung des Sesquioxyduls erfolgt. Kocht man das Eisenoxydhydrat mit überschüssigem salzsauren Zinnoxydul stark ein, so verschwindet der zuerst gebildete Niederschlag, erscheint aber bei Wasserzusatz wieder, doch ist dann das Sesquioxydul mit halb-salzsaurem Zinnoxydul gemengt. — Gepulverter Pyrolusit wirkt auch beim Kochen sehr langsam; kocht man aber fast bis zur Trockne ein, wobei kein Chlor, aber viel Salzsäure entweicht, und löst wieder in Wasser, so scheidet sich Sesquioxydul aus, mit Pyrolusit gemengt. FUCHS. — 2. Man mischt salzsaures Zinnoxydul mit salzsaurem Eisenoxyd, und schlägt aus dem Gemisch, wenn seine gelbe Farbe in die grünliche übergegangen ist, durch nicht überschüssigen kohlensauren Kalk bei gelinder Wärme das Hydrat nieder. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 318). — 3. Man mischt eine mit Ammoniak möglichst neutralisirte Lösung des salzsauren Zinnoxyduls im Ueberschuss mit der dunkelrothen Lösung des basisch salzsauren Eisenoxyds, durch Sättigung wässrigen salzsauren Eisenoxyds mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat oder durch Versetzen von salzsaurem Eisenoxyd mit soviel Ammoniak erhalten, als ohne bleibende Fällung angeht, und erwärmt das Gemisch in einer fast ganz damit gefüllten Flasche auf 60°. Hierbei fällt unter allmäliger Entfärbung der anfangs dunkelbraunen Flüssigkeit das Zinnsesquioxydulhydrat eisenfrei nieder. BERZELIUS (*Pogg.* 28, 443). — Weifs, mit einem Stich ins Gelbliche. FUCHS. Der schleimige, schwer zu waschende Niederschlag trocknet zu gelben durchscheinenden Körnern aus. Bei abgehaltener Luft geglüht, wird das Hydrat schwarz. Es löst sich völlig in Ammoniak, ist also kein Gemenge von Oxyd und Oxydul, da sich letzteres nicht löst. BERZELIUS. — [Dennoch [68] vielleicht ein Salz $= SnO,SnO^2$, worin die Zinnsäure die lösliche Modification besitzt.]

b. *Anomal zinnsaures Zinnoxydul.* — Zinnoxydhydrat, durch Behandeln des Zinns mit Salpetersäure erhalten, nimmt in der Kälte aus wässrigem salzsauren Zinnoxydul alles Zinnoxydul auf, und verwandelt sich in eine pomeranzengelbe Verbindung der anomalen Zinnsäure mit Zinnoxydul. FREMY (*N. J. Pharm.* 1, 344). Das Verhältniss ist, einer Andeutung von FREMY zufolge, wahrscheinlich $= SnO,3SnO^2$.

B. *Zinnoxyd, Zinnsäure.* SnO^2.

Deutoxyde d'Etain, Acide stannique. — Findet sich als *Zinnstein* und *Holzzinn.*

Bildung. 1. Zinn, an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt mit heller, weifser Flamme zu Zinnoxyd, *Zinnblumen*, *Flores Stanni*

s. *Jovis*; an der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich in ein graues Gemenge von Metall und Zinnoxyd, *Zinnasche*, welches beim längeren Glühen zu reinem Oxyd wird. — Unter Wasser, welches $1/_{300}$ Kali hält, wird das Zinn matt, und theilt ihm etwas Zinnoxyd mit. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 14, 107). — 2. Bei der Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Zinn bildet sich Zinnoxyd. Gay-Lussac, Regnault. — 3. Durch Salpetersäure wird das Zinn rasch, unter lebhafter Wärmeentwicklung, in Zinnsäurehydrat verwandelt, wobei sich salpetersaures Ammoniak erzeugt; nach Proust oxydirt rauchende Salpetersäure schmelzendes Zinn unter Verpuffung. — 4. Zinn mit erhitztem Vitriolöl gibt schwefelsaures Zinnoxyd und schweflige Säure. — 5. Beim Verpuffen des Zinns mit Salpeter erzeugt sich zinnsaures Kali. — 6. Beim Erhitzen des Zinns mit Quecksilberoxyd bildet sich Zinnoxyd und Quecksilber. — 7. Das Zinnoxydul bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft unverändert; feucht verwandelt es sich in 1 Jahr in Oxyd, Proust; an der Luft erhitzt, oder nur vom Funken des Feuerstahls berührt, verglimmt es gleich Zunder, mit grofser Lebhaftigkeit und etwas weifsem Rauch, zu Oxyd, und auch das Oxydulhydrat verbrennt in der Lichtflamme, doch weniger lebhaft. Berzelius. Das Oxydulhydrat, unter Wasser mit kohlensaurem Kupferoxyd in Berührung, bildet unter Kohlensäureentwicklung ein Gemeng von Zinnoxyd und Krystallblättchen von Kupfer. Proust.

Darstellung. 1. Durch rasches oder langsames Verbrennen des Zinns. — 2. Man fällt aus salzsaurem Zinnoxyd das Hydrat mittelst kohlensauren Kali's oder mittelst Ammoniaks, wäscht aus und glüht. — 3. Man oxydirt das Zinn durch Salpetersäure und glüht das Hydrat nach dem Auswaschen. — 4. Man erhitzt 1 Th. Zinnfeile mit 4 Th. Quecksilberoxyd in einer Retorte. Berzelius.

Eigenschaften. X-System des Zinnsteins 4gliedrig; *Fig.* 21, 29, 30 u. a. Gestalten. e : e^1 = 133° 36′ 18″; e : e^{11} = 67° 42′ 32″; spaltbar nach e. Hauy. — Spec. Gew. 6,639 Herapath, 6,96 Mohs. Härter als Feldspath; durchsichtig, braungelb. Durch Eisen- und Mangan-Oxyd oft braunschwarz gefärbt. — Das nach (4) [69] bereitete Oxyd ist ein weifses; alles übrige künstlich erhaltene ist ein strohgelbes, sich bei jedesmaligem Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und braun färbendes, Lackmus nicht röthendes Pulver. Spec. Gew. des künstlichen 6,90 P. Boullay; des nach (3) bereiteten 6,64 Berzelius. — Alles Zinnoxyd ist sehr strengflüssig und nicht verdampfbar.

			Proust.		J. Davy.	Thomson.	Gay-Lussac.	Berzelius.	Klaproth.
Sn	59	78,67	78,1 bis	78,4	78,34	78,38	78,6	78,62	79,5
2O	16	21,33	21,9 „	21,6	21,66	21,62	21,4	21,38	20,5
SnO^2	75	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00	100,0	100,00	100,0

(SnO^2 = 735,29 + 2 . 100 = 935,29. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch Kalium und Natrium bei schwachem Erhitzen, unter Feuerentwicklung zu Metall, durch Kohle in starker Glühhitze (auch vor dem Löthrohr auf der Kohle bei Zusatz von kohlensaurem Natron und starkem Blasen) zu Metall; dessgl. durch Kohlenoxydgas, Despretz (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222), Leplay u. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404), Gm.; auch durch ein Gemenge von gleichen Maafsen von Koh-

lenoxydgas und kohlensaurem Gas, LEPLAY u. LAURENT; auch durch das Knallgasgebläse, CLARKE, PFAFF, und durch einen Strom Wasserstoffgas, bei derselben Hitze, bei der auch das Zinn das Wasser zersetzt, DESPRETZ; leicht durch schwachglühendes Cyankalium, welches zu cyansaurem Kali wird, LIEBIG. — Durch Schwefel zu Schwefelzinn und schwefliger Säure.

Verbindungen. Bei der Zinnsäure kommen 2, von BERZELIUS entdeckte, isomere Zustände vor, wonach sie mit Wasser, Säuren und Basen 2 Reihen von Verbindungen bildet. a. In dem aus Zinn durch Salpetersäure erzeugten Hydrat befindet sich die Säure $aSnO^2$, welche weniger Basis aufnimmt, daher der Metaphosphorsäure verwandt. — b. Das durch Fällen des salzsauren Zinnoxyds mit kohlensaurem Alkali erhaltene Hydrat hält die Säure $bSnO^2$, 3mal so viel Basis sättigend, also der gewöhnlichen Phosphorsäure vergleichbar. BERZELIUS nennt die erstere *Oxydum stannicum*, die letztere *Oxydum parastannicum*; FREMY die erstere *Acide stannique*, die letztere *Acide metastannique.**) Diese Benennungen verdienen aber umgekehrt zu werden, damit sie mit denen der Phosphorsäuren übereinstimmen. Vor der Hand möge die durch Salpetersäure erzeugte Säure als *anomale* bezeichnet bleiben. [H. ROSE meint, dass aufser den von BERZELIUS unterschiedenen, noch andere Modificationen der Zinnsäure existiren; er erwähnt besonders den Zinnstein und das geglühte Oxyd, welches mit dem beim Erhitzen eines Gemenges von Zinnoxyd und kohlensaurem Alkali zum Rothglühen entstandenen wahrscheinlich identisch ist. ROSE ist aufserdem geneigt, die Unterschiede zwischen a und b weniger der Verschiedenheit in den Sättigungsverhältnissen als andern Ursachen zuzuschreiben (*Pogg.* 75, 1). W.]

a. Mit Wasser. — *α. Anomales Zinnsäurehydrat.* — Man oxydirt Zinn vollständig durch mäfsig starke Salpetersäure, und wäscht das weifse Pulver mit Wasser aus, bis das Abfliefsende nicht mehr Lackmus röthet. — Es ist ein weifses Pulver, von 4,933 spec. Gewicht, und röthet, noch so gut ausgesüfst, Lackmus, wiewohl es beim Glühen reines Wasser, ohne alle Salpetersäure oder Sauerstoffgas, entwickelt. BERZELIUS. — Das Hydrat trocknet bei 55° zu farblosen, durchscheinenden, zerreiblichen Stücken von muschligem Bruche aus. [70] Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ist es weifs, undurchsichtig, seidenglänzend und hält dann noch einmal soviel Wasser. THOMSON (*Ann. Phil.* 10, 149).

			BERZELIUS.	THOMSON, bei 55° getrocknet.
$aSnO^2$	75	89,29	89	80,64
HO	9	10,71	11	19,36
$HO,aSnO^2$	84	100,00	100	100,00

[Nach FREMY (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 393) ist das anomale Zinnsäurehydrat (Metazinnsäurehydrat) nach dem Trocknen in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur $Sn^5O^{10} + 10HO$; im Vacuum getrocknet $Sn^5O^{10} + 5HO$; einige Stunden bei 130° erhalten $Sn^5O^{10} + 4HO$, und bei 160° verliert es noch 1 At. Wasser und wird zu $Sn^5O^{10} + 3HO$. Das beständigste dieser Hydrate ist dasjenige, welches 5HO enthält (die procentische Zusammensetzung desselben ist dieselbe wie die des gewöhnlichen im Vacuum getrockneten Zinnsäurehydrats). Vergl. SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 56, 174). Löst man eines der soeben erwähnten Hydrate in Kalilauge, so geben Säuren darin einen Niederschlag von Zinnsäure (Metazinnsäure), der unlöslich in Salpetersäure, aber in Ammoniak löslich ist. W.]

*) [In FREMY's späteren Abhandlungen (z. B. *N. Ann. Chim. Phys.* 23, 393) ist diese Aenderung wirklich vorgenommen. W.]

β. Gewöhnliches Zinnsäurehydrat. — 1. Man fällt salzsaures Zinnoxyd durch nicht überschüssigen kohlensauren Kalk. Der gewaschene Niederschlag röthet Lackmus. FREMY (*N. J. Pharm.* 1, 342; auch *Pogg.* 55, 519). Bei der Fällung durch kohlensaures Kali fällt zinnsaures Kali nieder, welches unter diesen Umständen unlöslich wird. FREMY. — 2. Man fällt durch ein ätzendes Alkali und wäscht aus. Der gallertartige Niederschlag gleicht nach dem Trocknen Glasstücken, röthet feuchtes Lackmuspapier und löst sich etwas in Wasser. BERZELIUS. — Das gewöhnliche Zinnsäurehydrat hält mehr Wasser, als das anomale, und geht sowohl beim Kochen unter Wasser, als beim längeren Trocknen im Vacuum über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserverlust in das anomale über. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 13, 146). Auch nach FREMY hält dieses Hydrat mehr Wasser, und wird bei starkem Trocknen zu anomalem.

b. Mit Säuren zu *Zinnoxydsalzen.* Das natürliche Oxyd und das künstlich bereitete und geglühte sind gar nicht mit Säuren verbindbar. Durch Glühen mit überschüssigem ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron wird es in Säuren löslich.

α. Anomale Zinnoxydsalze. — Das anomale Zinnsäurehydrat löst sich nicht in Säuren, sondern nimmt einige, wie Schwefel- und Salz-Säure, in geringer Menge in sich auf. Die so mit Schwefelsäure erhaltene Verbindung tritt nach dem Abgiefsen der übrigen Säure an Wasser die aufgenommene Säure ab; die mit Salzsäure erhaltene löst sich in Wasser auf, wird aber durch Säuren wieder gefällt. BERZELIUS. s. *anomales salzsaures Zinnoxyd.*

[Die auf diese Weisen erhaltenen Lösungen werden beim Kochen zersetzt, indem sich das Zinnoxyd vollständig ausscheidet, und zwar um so schneller, je weniger freie Säure in der Lösung enthalten ist. — Kalilauge bringt in der Lösung einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydhydrat hervor, der in einem mäfsigen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist, von einer gröfseren Menge aber wieder ausgeschieden wird. Der so entstandene Niederschlag verschwindet wieder beim Zusatz von Wasser; nach WEBER enthält er $KO,Sn^7O^{14}+3HO$; Ammoniak gibt einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag; ein Zusatz von Weinsteinsäure verhindert die Fällung nicht. Kohlensaures Kali gibt auch einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag. — Eine Lösung von $a SnO^2$ in der möglichst geringen Menge Salzsäure wird von Phosphorsäure nicht gefällt, gibt aber mit Arsensäure nach 12 Stunden einen reichlichen weifsen Niederschlag. — Salpetersaures Silberoxyd gibt einen weifsen Niederschlag, aus welchem Ammoniak Chlorsilber auszieht und Zinnoxyd zurücklässt. Galläpfelaufguss bringt nach einigen Stunden eine weifsgelbe Fällung hervor. Schwefelsäure gibt in einer Lösung von $a SnO^2$ in Salzsäure — selbst wenn die Säure in grossem Ueberschuss vorhanden ist — einen reichlichen Niederschlag, der aus Zinnoxyd und Schwefelsäure besteht; die letztere kann durch Wasser ausgezogen werden. Wird der Niederschlag mit Salz- oder Salpeter-Säure erhitzt, so löst er sich bei Zusatz von Wasser. Die Lösung setzt in der Ruhe nach einiger Zeit einen reichlichen Niederschlag ab. W.]

β. Gewöhnliche Zinnoxydsalze. — Man erhält sie 1. durch Aussetzen der Zinnoxydulsalze an die Luft oder durch Versetzen derselben mit Chlor oder durch Erhitzen mit, nicht zuviel, Salpetersäure. Da 1 At.

Zinnoxydul nur 1 At. Säure zur Bildung eines normalen Salzes braucht, dagegen 1 At. Zinnoxyd 2 At. (I, 469), so hat man dem normalen Zinnoxydulsalze noch eben so viel Säure zuzufügen, wie es bereits enthält, wenn man es durch Luft oder Salpetersäure in ein normales Oxydsalz überführen will; in Ermangelung hinreichender Säure fällt bei der Oxydation Zinnoxydhydrat oder ein basisches Salz nieder. — 2. Durch Auflösen des gewöhnlichen Zinnoxydhydrats in Säuren. — 3. Durch Behandeln irgend eines natürlichen oder künstlichen, mit Kali geglühten und dadurch löslich gemachten Zinnoxyds mit Säuren (nur [71] dass hier zugleich ein Kalisalz entsteht). — Die Zinnoxydsalze sind farblos oder gelblich; sie röthen, wenn sie in Wasser löslich sind, stark Lackmus und schmecken sauer, metallisch und styptisch. Sie verlieren beim Glühen leicht ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Vor dem Löthrohr verhalten sie sich wie die Oxydulsalze. Beim Einkochen mit Salpetersäure setzen sie anomales Zinnoxydhydrat oder ein Salz desselben ab. Dasselbe erfolgt nach H. Rose beim Kochen der stark mit Wasser verdünnten Lösung. — Zink und Kadmium fällt aus ihnen dendritisches Zinn. Eisen fällt das Zinn blofs unter den bei den Zinnoxydulsalzen angegebenen Umständen; Blei hört zu wirken auf, sobald es sich mit einer Schicht Zinn bedeckt hat. Fischer. — Hydrothion fällt aus ihnen, auch bei Säureüberschuss, gelbes gewässertes Zweifach-Schwefelzinn; beim Kochen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur und gröfserer Verdünnung erst allmälig; auch Hydrothion-Ammoniak gibt diesen Niederschlag. Derselbe löst sich in Hydrothion-Ammoniak, Ammoniak, Kali und kohlensaurem Kali; aus den Lösungen in Kali und kohlensaurem Kali setzt sich nach einiger Zeit Zinnoxydhydrat ab. H. Rose. — Ammoniak fällt weifses voluminoses Hydrat, in sehr überschüssigem Ammoniak mit etwas Trübung löslich, die bei einigem Stehen verschwindet, worauf später ein starker Niederschlag erfolgt. Rose. Die Lösung des Niederschlags erfolgt leicht, wenn das Zinnsalz verdünnt, unvollständig, wenn es concentrirt ist. Gm. — Kali fällt weifses voluminoses Hydrat [Kali haltend?], in geringem Ueberschusse des Kali's leicht löslich. — Einfach-kohlensaures Kali fällt unter Aufbrausen Hydrat (nach Fremy zinnsaures Kali), sich im Ueberschuss desselben lösend, aber nach einigem Stehen wieder völlig ausscheidend. — Das durch anderthalb-kohlensaures Ammoniak und zweifach-kohlensaures Kali gefällte Hydrat löst sich nicht in deren Ueberschusse. H. Rose. — Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde fällen schon in der Kälte die Zinnoxydsalze, Demarçay; das hierdurch gefällte Hydrat ist frei von Alkali, Fremy. — Phosphorsaures Natron fällt weifses phosphorsaures Zinnoxyd. — [Beim Mischen von salzsaurem Zinnoxyd und Phosphorsäure, (aPO^5) erstarrt die Mischung nach einigen Tagen zur farblosen Gallerte; arsenige Säure gibt nach einiger Zeit einen ziemlich reichlichen Niederschlag. W.] Galläpfelaufguss zeigt anfangs keine Wirkung, aber nach einiger Zeit erstarrt das Gemisch gallertartig. H. Rose. — Bernsteinsaures Ammoniak fällt die Oxydsalze vollständig. Gahn u. Berzelius. — Einfach-Cyaneisenkalium bewirkt erst nach einiger Zeit weifse Trübung, hierauf Erstarren zu einer steifen gelblichen, nicht in Salzsäure löslichen Gallerte, welche um so später entsteht, je verdünnter das Gemisch. H. Rose. — Beim Kochen des salzsauren Zinnoxyds mit essigsaurem Natron oder ameisensaurem Kali entsteht ein Niederschlag,

der sich beim Erkalten oder beim Auswaschen mit kaltem Wasser wieder löst. LIEBIG. Phosphorwasserstoffgas fällt nicht das salzsaure Zinnoxyd, färbt es aber gelb. H. ROSE. Iodkalium, salzsaures Goldoxyd, Kleesäure und Anderthalb-Cyaneisenkalium sind ohne fällende Wirkung. — [In einer mit Wasser stark verdünnten Lösung gibt Schwefelsäure einen geringen Niederschlag, der aber in Salzsäure löslich ist. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen in Ammoniak vollständig löslichen Niederschlag. W.] — Die nicht in Wasser löslichen Zinnoxydsalze [72] lösen sich, wenn sie nicht geglüht wurden, in Salzsäure, nicht in wässrigem Salmiak.

c. Mit Salzbasen zu *zinnsauren Salzen.*

α. Anomale zinnsaure Salze. — Durch Auflösen des anomalen Hydrats in wässrigen Alkalien. Sie halten auf 1 At. Metalloxyd 3 At. Zinnsäure = $MO,3SnO^2$, und halten wesentlich Wasser, vermöge dessen das Zinnoxyd den Charakter einer Säure besitzt; daher scheidet sich dasselbe beim Erhitzen im entwässerten Zustande ab. Beim Glühen mit Alkali gehen die anomalen zinnsauren Salze in gewöhnliche über. FREMY. Säuren schlagen aus der Lösung des Hydrats in wässrigen ätzenden oder kohlensauren Alkalien wieder anomales Hydrat nieder, welches sich daher nicht in ihrem Ueberschusse löst. BERZELIUS.

β. Gewöhnlich zinnsaure Salze. — 1. Durch Auflösen des gewöhnlichen Zinnsäurehydrats in wässrigen Alkalien. — 2. Durch Schmelzen der wasserfreien Säure oder eines ihrer 2 Hydrate mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali im Silbertiegel. — 3. Das auf eine dieser Weisen erhaltene zinnsaure Kali liefert durch Fällung mit den Salzen der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde die zinnsauren Salze dieser Basen. BERZELIUS. Die gewöhnlich zinnsauren Salze halten meistens 1 At. Basis auf 1 Säure = MO,SnO^2. MOBERG (*Berz. Jahresber.* 22, 142; auch *J. pr. Chem.* 28, 230), FREMY. Die zinnsauren fixen Alkalien zerfallen, wenn sie kein überschüssiges Alkali halten, beim Glühen in wasserfreie Zinnsäure und in eine Verbindung von wenig Zinnsäure mit sämmtlichem Alkali. Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus ihnen gewöhnliches Zinnsäurehydrat ab. BERZELIUS.

Nach KASTNER (*Kastn. Arch.* 19, 423) gibt es ein *Zinnwasserstoffgas.*

Die Kohlensäure ist mit keinem Oxyde des Zinns vereinbar. BERGMAN, PROUST.

Zinn und Boron.

Boraxsaures Zinnoxydul. — Borax gibt mit salzsaurem Zinnoxydul einen weifsen Niederschlag, zu einer grauen Schlacke schmelzbar. WENZEL.

Zinn und Phosphor.

A. *Phosphor-Zinn.* — a. Man wirft Phosphor auf schmelzendes Zinn, oder man schmelzt gleiche Theile Zinn und Phosphorglas zusammen, wobei sich zugleich phosphorsaures Zinn-Oxyd oder -Oxydul erzeugt. PELLETIER, LANDGREBE (*Schw.* 55, 104). Auch kann man im Kohlentiegel dem 1stündigen Gebläsefeuer aussetzen: 6 Zinnfeile oder 8 Zinnoxyd mit 1 Kohle, 10 Beinasche, 5 Quarzpulver und 5 Boraxsäure. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 180). — Silberweifs (bleifarbig, BERTHIER). Lässt sich mit dem Messer schneiden, dehnt sich unter dem Hammer aus, theilt sich jedoch

dabei in Blättchen. — Enthält 13 bis 14 Proc. [73] Phosphor, welcher beim Erhitzen verbrennt. PELLETIER. — b. Bei der Zersetzung des Zweifach-Chlorzinn-Phosphorwasserstoffs durch Wasser reducirt das entweichende Phosphorwasserstoffgas das Zweifach- zu Einfach-Chlorzinn, und fällt zugleich Phosphorzinn als gelbes Pulver, welches lange suspendirt bleibt, und sich an der Luft leicht oxydirt. Bei abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet, zeigt es vor dem Löthrohr Phosphorflamme; in Wasserstoffgas geglüht, verliert es seinen Phosphor, welcher 55,43 bis 56,88 Proc. beträgt, und wird zu metallischem Zinn. H. ROSE (*Pogg.* 24, 326). — ⌈SCHRÖTTER erhitzt fein vertheiltes Zinn in Phosphordampf; die Verbindung bildet eine vollkommen weifse, in hohem Grade theilbare und spröde Masse. Spec. Gewicht = 6,56. In Salzsäure leicht löslich; von Salpetersäure nicht angegriffen.

	Berechnung.	SCHRÖTTER.
2 Sn	78,66	77,95
P	21,34	22,05
Sn^2P	100,00	100,00

(*Sitzungsber. d. k. Acad. zu Wien.* 1849, 301.) L.⌉

B. *Phosphorigsaures Zinnoxydul.* — Man fällt salzsaures Zinnoxydul durch phosphorigsaures Ammoniak, und wäscht den weifsen Niederschlag so lange, bis das Waschwasser nach dem Kochen mit Salpetersäure nicht mehr die Silberlösung trübt. Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen in der Retorte unter Aufblähen, schmilzt ohne Erglimmen, entwickelt phosphorreiches Wasserstoffgas und gibt ein Sublimat von Phosphor. Es wird durch erwärmte Salpetersäure unter Gallertbildung leicht oxydirt, und liefert beim Abdampfen und Glühen 109,54 Proc. phosphorsaures Zinnoxyd, worin 74,16 Oxyd und 35,38 Säure. Seine Lösung in Salzsäure wirkt auf viele Metalle kräftig reducirend. H. ROSE (*Pogg.* 9, 45).

			H. ROSE.
2SnO	134	67,54	66,24
PO^3	55,4	27,92	27,44
HO	9	4,54	6,32
$2SnO,PO^3+Aq$	198,4	100,00	100,00

Wegen der Schwierigkeit, das Salz zu trocknen, gab seine Analyse zu viel Wasser. H. ROSE.

C. *Phosphorigsaures Zinnoxyd.* — Die wässrige Lösung des Zweifach-Chlorzinns gibt mit phosphorigsaurem Ammoniak einen weifsen Niederschlag, welcher zu einer glasigen spröden Masse austrocknet. Diese entwickelt beim Erhitzen blofs Wasser, ohne alles Gas, weil sich das Zinnoxyd in Oxydul verwandelt, daher zeigt sich der Rückstand in Salzsäure löslich. Hiernach scheint der Niederschlag $2SnO^2,PO^3$ zu sein. H. ROSE (*Pogg.* 9, 47).

D. *Phosphorsaures Zinnoxydul.* — Halb-phosphorsaures Natron schlägt aus salzsaurem Zinnoxydul ein weifses, nicht in Wasser und wässrigem Salmiak, aber in Salzsäure lösliches, sich im Feuer verglasendes, Pulver nieder.

Zinn und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelzinn.* — *Zinnsulfuret.* — Stanniol in feinen Streifen entzündet sich im Schwefeldampf. WINKELBLECH. — Bildet sich unter Erglühen, wenn man Schwefel mit über dem Schmelzpunct erhitztem Zinn mengt. Da die so gebildete Masse noch freies Zinn hält, so mufs sie gepulvert [74] und mit frischem Schwefel bei abgehaltener Luft erhitzt werden. — Dunkelbleigrau, von blättrigem Gefüge, krystallisirbar; von 4,8523 KARSTEN, 5,267 P. BOULLAY spec. Gew.; etwas zähe, nicht wohl zu pulvern, BERTHIER; viel strengflüssiger als Zinn. Auf galvanischem Wege erhielt BECQUEREL Schwefelzinn in metallglänzenden weifsen Würfeln (I, 358).

			J. DAVY, BERZELIUS.	BERGMAN, PROUST.	PELLETIER.	VAUQUELIN.
Sn	59	78,67	78,6	80	85	85,9
S	16	21,33	21,4	20	15	14,1
SnS	75	100,00	100,0	100	100	100,0

Verwandelt in der Glühhitze das Wasserstoffgas nur langsam in Hydrothion. H. ROSE. Bei längerem Darüberleiten von Wasserstoffgas bleibt reines Zinn. ELSNER (*J. pr. Chem.* 17, 233). — Zersetzt sich mit Phosphorwasserstoffgas bei gelinder Wärme in Hydrothion, sublimirten Phosphor und zurückbleibendes Zinn. H. ROSE (*Pogg.* 24, 335). — Liefert beim Schmelzen mit Cyankalium Zinn und Schwefelcyankalium. LIEBIG. — Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorgas in flüssiges Zweifach-Chlorzinn und in eine krystallische Verbindung desselben mit Zweifach-Chlorschwefel zersetzt. H. ROSE. $2SnS + 8Cl = SnCl^2 + SnCl^2, 2SCl^2$. — 75 Th. (1 At.) Schwefelzinn, mit 53,2 Th. (1 At.) trocknem kohlensauren Natron im Kohlentiegel weifs geglüht, liefern 29,37 Th. ($^1/_2$ At.) Zinn, und eine graue Schlacke, welche Schwefelzinn, Schwefelnatrium und kohlensaures Natron hält. Bei mehr kohlensaurem Natron werden höchstens $^3/_4$ des Zinns reducirt. Kohlensaures Natron ohne Kohle zersetzt beim Glühen einen Theil des Schwefelzinns durch Oxydation des Metalls. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 169). — Wässrige Salzsäure löst das Einfach-Schwefelzinn leicht unter Hydrothionentwicklung zu salzsaurem Zinkoxydul. Kalilauge ist ohne Wirkung. PROUST. — Das Schwefelzinn scheint mit Zinn nach allen Verhältnissen zusammenschmelzbar zu sein.

Gewässertes Einfach-Schwefelzinn oder *Hydrothion-Zinnoxydul.* — Der schwarzbraune Niederschlag, welchen Hydrothion oder Hydrothionalkalien mit salzsaurem Zinnoxydul erzeugen, mit siedendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen schwarz. — Verwandelt sich in der Hitze unter Entwicklung von Wasser und wenig Schwefel (?) in trocknes Einfach-Schwefelzinn. Verhält sich gegen Salzsäure wie das trockne Schwefelmetall. PROUST. Löst sich nicht in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER.

B. *Anderthalb-Schwefelzinn*, *Zinnsesquisulfuret.* — Durch schwaches Glühen eines innigen Gemenges von 3 Th. Einfach-Schwefelzinn und 1 Th. Schwefel in einer Retorte. 100 Th. Einfach-Schwefelzinn behalten hierbei 10,5 Th. Schwefel zurück. — Graugelb, metallglänzend. — Verliert, bei abgehaltener Luft stärker geglüht, $^1/_3$ seines Schwefels. — Gibt mit Kalilauge sich lösendes Zweifach-Schwefelzinnkalium nebst zinnsaurem Kali und zurückbleibendes

Einfach-Schwefelzinn. Wird durch [75] concentrirte Salzsäure in Zweifach-Schwefelzinn verwandelt, während sich 1/4 [1/2?] des Zinns als Oxydul löst. Berzelius.

			Berzelius.
2Sn	118	71,08	71
3S	48	28,92	29
Sn^2S^3	166	100,00	100

Gewässertes Anderthalb-Schwefelzinn. — Scheidet sich bei der Digestion einer gesättigten Lösung von Zweifach-Schwefelzinnkalium mit Zweifach-Schwefelzinn als leberbraunes Pulver ab. Verwandelt sich bei der Digestion mit Kalilauge in schwarzes Einfach-Schwefelzinn. Berzelius.

C. *Zweifach-Schwefelzinn.* — *Zinnsulfid, Musivgold, Aurum mosaicum s. musivum.* — Vgl. Woulfe (*Crell chem. J.* 1, 149); Bullion (*Crell Ann.* 1793, 1, 89); Pelletier (*Crell Ann.* 1797, 1, 46); Proust (*N. Gehl.* 1, 250).

Bildung. 1. Beim Erhitzen des Schwefels mit Einfach-Chlorzinn oder mit Einfach-Chlorzinn-Salmiak, wobei die Hälfte des Zinns an den Schwefel tritt, und sich Zweifach-Chlorzinn, oder Zweifach-Chlorzinn-Salmiak verflüchtigt. Bei der Bereitung des Musivgoldes aus Zinn, Salmiak und Schwefel scheinen folgende 2 Vorgänge statt zu haben: Zuerst entsteht unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Ammoniak eine Verbindung von Einfach-Chlorzinn mit Salmiak: $2Sn+4(NH^3,HCl)=2(NH^3,HCl+SnCl)+2H+2NH^3$. Bei hierauf steigender Hitze entzieht der Schwefel die Hälfte des Zinns, während sich eine Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Salmiak neben freiem Salmiak verflüchtigt: $2(NH^3,HCl+SnCl)+2S=SnS^2+(NH^3,HCl+SnCl^2)+NH^3,HCl$. Wird Zinnamalgam angewandt, so sublimirt sich zugleich Zinnober. — 2. Beim Erhitzen des Zinn-Oxyduls (wobei nach Proust Erglühen) oder -Oxyds mit Schwefel. — 3. Beim Erhitzen des Einfach-Schwefelzinns mit Zinnober, wobei das Quecksilber frei wird, Pelletier (diese Bildungsweise läugnet Proust); — oder mit Quecksilbersublimat, wobei sich zugleich Zweifach-Chlorzinn und Zinnober erzeugt, Woulfe; — oder mit Salmiak und Schwefel. — 4. Beim Erhitzen des gewässerten Einfach-Schwefelzinns.

Darstellung. a. Einfach-Chlorzinn und Schwefel, Proust; — b. Gleiche Theile gesiebte Zinnfeile, Schwefel und Salmiak, Pelletier (gibt ein minder schönes Präparat, als e, Woulfe); — c. 4 Th. Zinnfeile, 3 Schwefel, 2 Salmiak, Woulfe; — d. Ein gepulvertes Amalgam aus 2 Th. Zinn und 2 Quecksilber, mit 1 1/2 Schwefel und 1 Salmiak, Thenard; — e. Ein dessgl. aus 12 Th. Zinn und 6 Quecksilber, mit 7 Schwefel und 6 Salmiak (wobei 1 1/2 flüchtige Schwefelleber, 13 1/4 sublimirte Substanz und 16 schönes, meist sublimirtes Musivgold erhalten werden), Woulfe; — f. Ein dessgl. aus 12 Th. Zinn und 3 Quecksilber, mit 7 Schwefel und 3 Salmiak; — g. 2 Th. Zinnoxydul und 1 Schwefel (liefert 2,4 Musivgold), Proust; — h. 8 Th. Zinnoxyd, 7 Schwefel und 4 Salmiak, Woulfe; — i. 10 Th. Einfach-Schwefelzinn, 5 Schwefel und 4 Salmiak, Woulfe; — k. 5 Th. Einfach-Schwefelzinn, 1 Einfach-Chlorzinn und 2 Schwefel, Woulfe; — l. 5 Th. Einfach-Schwefelzinn und 8 Quecksilbersublimat (fällt sehr schön aus), Woulfe; [76] — m. Gewässertes Zweifach-Schwefelzinn (durch Verpuffen des Zinns mit Salpeter, Auflösen des Zinnoxyds in Salzsäure und Fällung mittelst Schwefelleberlösung erhalten) van Mons.

Man erhitzt eines dieser Gemenge oder Verbindungen in einer Retorte oder in einem lose verschlossenen Kolben im Sandbade, oder in einem umgestülpten

Passauer Tiegel, dessen eigentliche Oeffnung mit einem Ziegelstein verschlossen ist, und in dessen nach oben gekehrtem Boden sich ein, mit Aludeln bedecktes, Loch befindet, WOULFE, zuerst einige Stunden lang gelinder, dann stärker, jedoch nicht ganz bis zum Glühen. — Der gröfsere Theil des Musivgoldes befindet sich auf dem Boden des Gefäfses, der geringere, aber reinere und schönere sublimirt.

Eigenschaften. Goldfarbene, durchscheinende, feine Schuppen, oder 6eckige Blätter, sich fettig anfühlend. Spec. Gew. 4,425 P. BOULLAY, 4,600 KARSTEN.

			J. DAVY.	BERZELIUS.
Sn	59	64,84	63,6	65
2S	32	35,16	36,4	35
SnS^2	91	100,00	100,0	100

Zersetzungen. 1. Durch Glühen in Einfach-Schwefelzinn und in Schwefel, wobei sich ein Theil des Zweifach-Schwefelzinns sehr schön sublimirt. Wirkte die Hitze nicht lange ein, so befindet sich zu unterst Einfach-Schwefelzinn, darüber eine dünne Lage Anderthalb-Schwefelzinn und oben unzersetztes Musivgold, BERZELIUS. Das von PROUST und früher auch von BERZELIUS bemerkte schwefligsaure Gas zeigt sich nur bei Zutritt von Luft. GAY-LUSSAC, BERZELIUS. — 2. Durch kochende Salpetersalzsäure in Schwefelsäure und Zinnoxyd. Salzsäure und Salpetersäure für sich zeigen keine Einwirkung. — 3. In Chlorgas zerfliefst es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braunen Flüssigkeit, und erstarrt dann zu gelben Krystallen von $SnCl^2,2SCl^2$. H. ROSE. — In erhitztem wässrigen Kali (auch in kohlensaurem, unter Austreibung der Kohlensäure), löst sich das Musivgold zu zinnsaurem Kali und zu Zweifach-Schwefelzinnkalium. $3SnS^2+3KO=KO,SnO^2+2(KS,SnS^2)$. — Die Zersetzung durch Bleiglätte s. bei Bleioxyd.

Gewässertes Zweifach-Schwefelzinn oder *Zweifach-Hydrothion-Zinnoxyd.* — 1. Man fällt salzsaures Zinnoxyd durch Hydrothion oder ein Hydrothion-Alkali. — 2. Man fällt wässriges Zweifach-Schwefelzinnkalium durch Salzsäure. — Hellgelbe, lockere Flocken, zu dunkelgelben, harten Stücken von muschligem Bruche eintrocknend. — Wird bei gelindem Erhitzen, unter Entwicklung von Wasser, Schwefel und schwefliger Säure (?), zu Musivgold, PROUST; entwickelt das Wasser mit heftigem Verknistern erst bei einer Hitze, bei welcher auch $\frac{1}{2}$ At. Schwefel entweicht, und lässt Anderthalb-, oder bei stärkerem Erhitzen Einfach-Schwefelzinn, BERZELIUS. Löst sich in kochender Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothiongas, wieder zu salzsaurem Zinnoxyd auf. PROUST.

Das Zweifach-Schwefelzinn vereinigt sich mit basischeren Schwefelmetallen zu *Zweifach-Schwefelzinnmetallen* oder *Sulfostannaten.* Man erhält sie: 1. Durch Auflösen des [77] trocknen oder gewässerten Zweifach-Schwefelzinns in wässrigen Hydrothionalkalien oder ätzenden Alkalien. Das gewässerte Schwefelzinn löst sich rascher als das trockne, bei welchem zur völligen Sättigung Siedhitze nöthig ist. Halten die Hydrothion-Alkalien 2 At. Hydrothion, so wird 1 At. desselben unter Aufbrausen ausgetrieben. Bei der Anwendung ätzender Alkalien mischt sich der Lösung zinnsaures Alkali bei. s. o. — 2. Durch Fällen eines schweren Metallsalzes mit wässrigem Zweifach-Schwefelkalium. — Diejenigen dieser Schwefelsalze, welche ein Alkalimetall halten, werden durch Glühen bei abgehaltener Luft nicht zersetzt.

D. *Tiefschwefelsaures Zinnoxydul.* — Die Tiefschwefelsäure fällt salzsaures Zinnoxydul weifs. Fordos u. Gélis.

E. *Unterschwefligsaures Zinnoxydul?* — Wässrige schweflige Säure erzeugt mit Zinn Einfach-Schwefelzinn, als schwarzes Pulzer, und aufgelöstes unterschwefligsaures Zinnoxydul, aus welchem Säuren schwefligsaures Gas entwickeln und Schwefel niederschlagen. Fourcroy u. Vauquelin. — Nach Berzelius, so wie nach Fordos u. Gélis, erhält man auf diese Weise, neben Einfach-Schwefelzinn, nur sehr wenig unterschwefligsaures, dagegen viel schwefligsaures Zinnoxydul, und das Zinn verhält sich hierbei ganz wie das Kadmium (III, 54—55).

F. *Schwefligsaures Zinnoxydul.* — Schwefligsaures Ammoniak fällt aus salzsaurem Zinnoxydul in der Kälte das meiste, beim Kochen alles Oxydul als weifses basisches Salz. Dieses tritt an kochendes Wasser allmälig alle Säure ab, und wird zu wasserfreiem blassgelben Zinnoxydul. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 81).

[*G. Unterschwefelsaures Zinnoxydul.* Nur in Lösung bekannt. Setzt beim Concentriren im Vacuum Einfach-Schwefelzinn ab. Bouquet. W.]

H. *Schwefelsaures Zinnoxydul.* — a. *Basisch.* — Fällt beim Versetzen von b mit etwas Alkali nieder. A. Berthollet.

b. *Einfach.* — 1. Durch Erhitzen von Einfach-Schwefelzinn mit Quecksilberoxyd erhält man das wasserfreie Salz, welches dunkle Glühhitze ohne Zersetzung erträgt. Berzelius. — 2. Man erhitzt Zinn in nur wenig verdünntem Vitriolöl. — 3. Man löst Zinnoxydulhydrat in Schwefelsäure. — 4. Schwefelsäure schlägt aus salzsaurem Zinnoxydul ein weifses Pulver nieder. — Die Flüssigkeit von (3) und die Auflösung der Salzmasse (1), (2) und des weifsen Pulvers von (4) gibt beim Erkalten Nadeln. A. Berthollet. Das Salz zerfallt beim Glühen für sich in schwefligsaures und Sauerstoffgas und in Zinnoxyd, Gay-Lussac; in Wasserstoffgas geglüht, lässt es Zinn mit wenig Schwefelzinn. Arfvedson (*Pogg.* 1, 74). [Nach Bouquet (*N. J. Pharm.* 11, 459) krystallisirt aus einer heifsgesättigten Lösung von frisch gefälltem Zinnoxydul in Schwefelsäure das Salz SnO,SO^3 in Blättern, die in Wasser sehr leicht löslich sind; die Lösung wird bald trübe, indem sich ein basisches Salz ausscheidet, wird aber durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure wieder klar. Beim Glühen bleibt Zinnoxyd. — Mit schwefelsaurem Kali und -Ammoniak bildet es krystallisirbare Verbindungen. W.]

I. *Schwefelsaures Zinnoxyd.* — a. *Gewöhnliches.* — 1. Man löst das gewöhnliche Zinnoxydhydrat in wässriger Schwefelsäure. — 2. Man erhitzt Zinn mit überschüssigem Vitriolöl, wobei sich schweflige Säure und Schwefel entwickelt und Oxydsalz bleibt. Kraskowitz (*Pogg.* 35, 518) erhitzt 1 Th. granulirtes Zinn mit 3 Th. Vitriolöl in einem geräumigen eisernen Kessel; zuerst erfolgt gelindes Aufbrausen mit weifsem Schaum, dann plötzlich heftige Entwicklung von, mit Schwefeldämpfen gemengtem schwefligsauren [78] Gas, so dass man, um das Uebersteigen zu verhüten, den Kessel aufsen mit Wasser abkühlen mufs. Nach beendigtem Aufwallen wird durch stärkeres Erhitzen das überschüssige Vitriolöl ausgetrieben, bis der Rückstand zerrieben und vom noch beigemengten metallischen Zinn befreit werden kann. — Die wässrige Lösung (1) gibt beim Kochen keinen Niederschlag. Berzelius.

b. *Anomales.* — Das durch Salpetersäure erzeugte Zinnoxyd ist weder in verdünnter, noch in concentrirter Schwefelsäure löslich,

nimmt jedoch unter Aufquellen etwas Säure in sich, welche ihm durch Wasser wieder entzogen werden kann. Berzelius.

K. *Schwefelkohlenstoff-Einfach-Schwefelzinn* und *Schwefelkohlenstoff-Zweifach-Schwefelzinn.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium fällt Zinnoxydulsalze dunkelbraun und Zinnoxydsalze braungelb. Berzelius.

Zinn und Selen.

A. *Selen-Zinn.* — a. Zinn vereinigt sich mit Selen beim Erhitzen unter Feuerentwicklung zu einer grauen, metallglänzenden Materie, welche, an der Luft erhitzt, ohne zu schmelzen, in verdampfendes Selen und zurückbleibendes Zinnoxyd leicht zersetzt wird. — b. Durch Fällen des salzsauren Zinnoxyds mittelst Hydroselens lässt sich *Zweifach-Selenzinn* darstellen. Berzelius.

B. *Selenigsaures Zinnoxyd.* — Weifses Pulver, nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich, und daraus durch Wasser fällbar, entwickelt in der Hitze erst Wasser, dann sämmtliche Säure. Berzelius.

Zinn und Iod.

A. *Einfach-Iodzinn.* — 1. Beim Erwärmen von Zinnfeile mit der doppelten Menge Iod bildet sich schnell, unter Geräusch und Feuerentwicklung, eine braunrothe durchscheinende Verbindung, welche ein schmutzig-pomeranzengelbes Pulver liefert, und sehr leichtflüssig (und nach H. Davy in stärkerer Hitze verdampfbar) ist. Gay-Lussac, Rammelsberg (*Pogg.* 48, 169). ⌈Nach Henry (*Phil. trans.* 1845. 363) gibt Zinn beim Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Iod zu gleicher Zeit Einfach-Iodzinn SnJ und Zweifach-Iodzinn SnJ^2, welche durch Sublimation getrennt werden können, indem das letztere sich bei 180° verflüchtigt, während das erstere der Rothglühhitze widersteht. W.⌉ — 2. Aus einem verdünnten Gemisch von salzsaurem Zinnoxydul und nur wenig überschüssigem Iodkalium setzen sich bald viele gelbrothe Krystallbündel ab; war das Gemisch warm, so schiefst das Iodzinn beim Erkalten in schönen gelbrothen Nadeln an. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 372). Auch Gay-Lussac erhielt pomeranzengelbe seidenglänzende Krystalle, als er das Iodzinn (1) mit wenig Wasser behandelte, aus der, vom ausgeschiedenen Zinnoxydulhydrat abgegossenen, Flüssigkeit, welche Zinnoxydul mit überschüssigem Hydriod hielt. Nach Gay-Lussac sind diese Krystalle saures Hydriod-Zinnoxydul, aber nach Boullay's Analyse sind sie Einfach-Iodzinn. — Lässt beim Erhitzen an der Luft neben Zinnoxyd eine Substanz, welche mit Wasser in Zinnoxyd und sich lösendes Hydriod zerfällt. Boullay. — (1) zersetzt sich leicht durch Wasser, besonders in der [79] Wärme, um so vollständiger, je mehr das Wasser beträgt, in niederfallendes Zinnoxydulhydrat und wässriges Hydriod, welches eine Spur Zinn hält. Gay-Lussac, Rammelsberg. ⌈Löst sich wenig in Wasser, aber ohne Zersetzung; schmilzt leicht zu einer dunkelrothen Masse mit krystallischem Gefüge. Gibt ein hochrothes Pulver wie Mennige. Henry. W.⌉ (2) löst sich unzersetzt in Wasser, reichlicher in heifsem; auch löst es sich in salzsaurem Zinnoxydul. Daher wird es aus diesem durch zu

kleine Mengen von Iodkalium nicht gefällt. BOULLAY. — Das Jodzinn geht mit basischeren Iodmetallen Verbindungen ein. BOULLAY.

			BOULLAY (2).
Sn	59	31,89	32,01
J	126	68,11	67,99
SnJ	185	100,000	100,00

Beim Erhitzen von überschüssigem Zinn mit Iod und viel Wasser erhält man unter lebhafter Einwirkung und Oxydation des Zinns wässriges Hydriod, nur eine Spur Zinn haltend. GAY-LUSSAC.

Löst man in wässrigem Iodkalium noch halb so viel Iod, als es enthält, und fügt die Lösung zu salzsaurem Zinnoxydul, so liefert das farblose Gemisch keinen Niederschlag, setzt aber beim Abdampfen ein gelbes Pulver ab, etwas in Wasser löslich, vielleicht Sn^2J^3. BOULLAY.

[B. *Zweifach-Iodzinn.* — SnJ^2. — 1. Wird durch Sublimation aus dem Gemenge von Einfach- und Zweifach-Iodzinn abgeschieden, welches man beim Erhitzen von Zinn mit der doppelten Menge Iod erhält. (s. oben). — 2. Man kocht gleiche Mengen Einfach-Chlorzinn und Iod mit wenig Wasser. — Nach (1) pomeranzengelbe glänzende Krystalle; nach (2) rothe Krystalle. Sublimirt bei 180°. Von Wasser leicht zersetzt. HENRY. W.]

C. u. D. *Iodsaures Zinnoxydul* und *iodsaures Zinnoxyd.* — Iodsäure und iodsaures Kali geben sowohl mit salzsaurem Zinnoxydul, als mit salzsaurem Zinnoxyd einen weifsen Niederschlag. PLEISCHL. — Tröpfelt man salzsaures Zinnoxydul in iodsaures Natron, so fällt weifses iodsaures Zinnoxydul nieder, welches aber in einigen Minuten, durch Freiwerden von Iod und Bildung von salzsaurem Zinnoxyd gelb, dann braun, dann grau wird. Fügt man umgekehrt zu salzsaurem Zinnoxydul iodsaures Natron, so löst sich der sogleich entstehende weifse Niederschlag schnell wieder mit gelber Farbe auf, und bei mehr iodsaurem Natron scheidet sich Iod aus. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 567).

Zinn und Brom.

A. *Einfach-Bromzinn.* — Durch Erhitzen von Zinn in Hydrobromgas, BALARD, oder mit Einfach-Bromquecksilber, LÖWIG. — Grauweifs, glänzend, beim Erhitzen zu einem gelblichen Oele schmelzend. — Entwickelt beim Erhitzen an der Luft oder mit Salpeter Zweifach-Bromzinn, während Zinnoxyd bleibt.

Wässriges Einfach-Bromzinn oder *Hydrobrom-Zinnoxydul.* — 1. Durch Auflösen des Bromzinns in Wasser. — 2. Das Zinn löst sich unter Wasserstoffgasentwicklung sehr langsam in kaltem, schneller in kochendem wässrigen Hydrobrom. — Die farblose, Lackmus röthende Lösung wird beim Abdampfen gallertartig, ohne zu krystallisiren, und entwickelt bei weiterem Erhitzen Hydrobrom. LÖWIG.

B. *Zweifach-Bromzinn.* — 1. Das Zinn verbrennt in Berührung mit Brom zu Zweifach-Bromzinn. BALARD. — 2. Einfach-Bromzinn gibt mit Brom dieselbe Verbindung. LÖWIG. — Weifs, krystallisch, leicht schmelzbar und verdampfbar, an der Luft einen schwachen weifsen Nebel ausstofsend. Schmilzt unter erhitztem Vitriolöl ohne merkliche Zersetzung zu öligen [80] Tropfen. Entwickelt mit Salpetersäure in wenigen Augenblicken lebhafte Dämpfe von Brom. Löst sich in Wasser ohne merkliche Wärmeentwicklung. BALARD.

Wässriges Brom verwandelt Zinnoxydul unter Wärmeentwicklung in Einfach-Hydrobrom-Zinnoxyd; auf Zinnoxyd wirkt das Brom nicht ein. BALARD.

C. *Bromsaures Zinnoxydul.* — Bromsaures Kali gibt mit salzsaurem Zinnoxydul einen gelbweifsen Niederschlag. SIMON (*Repert.* 65, 207).

D. *Bromsaures Zinnoxyd.* — Wässrige Bromsäure löst von gewöhnlichem Zinnoxydhydrat auch nach Wochen nur wenig auf. Das davon getrennte Hydrat, über Vitriolöl getrocknet, wird durchscheinend glasartig, und verliert dann bei 180° 18 Procent. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 87).

Zinn und Chlor.

A. *Einfach-Chlorzinn.* — *Zinnbutter.* — 1. Durch allmäliges Erhitzen des Zinns oder Zinnamalgams mit Kalomel oder mit höchstens 2 Th. Quecksilbersublimat, unter Verflüchtigung des Quecksilbers. — 2. Durch Erhitzen von Zinn in salzsaurem Gas, unter Freiwerden des Wasserstoffs. — 3. Durch Erhitzen des salzsauren Zinnoxyduls in verschlossenen Gefäfsen, wo, bei allmälig bis zum Rothglühen gesteigerter Hitze und gewechselter Vorlage, nach dem Wasser, das Chlorzinn übergeht. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 552) erhitzt käufliches Zinnsalz in einem (wegen des leichten Uebersteigens) geräumigen Tiegel gelinde, so lange es unter Aufschäumen Wasser nebst Salzsäure entwickelt, giefst die Masse, wenn sie ruhig fliefst, in einen kleinen Tiegel aus, und destillirt sie, gröblich verkleinert, aus einer beschlagenen Glasretorte. Das zuerst übergehende Chlorzinn ist völlig rein; das zuletzt übergehende hält wenig Eisen, wovon es durch nochmalige Destillation befreit wird. — Durchscheinend, fast rein weifs (häufig grau), von Fettglanz und muschligem Bruche. Schmilzt bei 250° zu einer öligen Flüssigkeit, welche die Tiegel durchdringt und rissig macht; kocht nahe bei der Glühhitze, aber immer unter einiger Zersetzung. J. DAVY (*Schw.* 10, 321), CAPITAINE. Bleibt nach dem Schmelzen abgekühlt, lange flüssig, wird dann syrupartig und erstarrt. MARX.

			J. DAVY.
Sn	59	62,5	62,22
Cl	35,4	37,5	37,78
SnCl	94,4	100,0	100,00

Es entwickelt, bis zum starken Rothglühen erhitzt, Zweifach-Chlorzinn, dann Einfach-Chlorzinn, und lässt eine schwarze glänzende Masse, welche sich in wässriger Salzsäure unter Wasserstoffgasentwicklung zu salzsaurem Zinnoxydul auflöst. A. VOGEL (*Schw.* 21, 66). Bis zum Kochen erhitzt, geht es in Gesellschaft von Zweifach-Chlorzinn über, und lässt gelbes, erdiges Zinnoxydul-Einfach-Chlorzinn. CAPITAINE. — Es liefert, mit Schwefel erhitzt, Zweifach-Chlorzinn und Zweifach-Schwefelzinn. [81] PROUST. $2SnCl + 2S = SnCl^2 + SnS^2$. — An der Luft, oder mit Salpeter, chlorsaurem Kali oder Quecksilberoxyd erhitzt, entwickelt es Zweifach-Chlorzinn, und lässt Zinnoxyd. — Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an der Luft ziemlich gut, zerfällt in 3 Wochen ein wenig, löst sich aber noch völlig in Wasser. CAPITAINE.

Gewässertes und wässriges Einfach-Chlorzinn oder *krystallisirtes und wässriges einfach-salzsaures Zinnoxydul.* — *Zinnsalz.* — 1. Das Einfach-Chlorzinn löst sich klar in [luftfreiem?] Wasser.

CAPITAINE. Gewöhnlich ist die Lösung getrübt, theils wohl wegen des Luftgehalts im Wasser, theils weil dem Chlorzinn schon Zinnoxydul-Chlorzinn beigemischt sein konnte. — 2. Das Zinn löst sich sehr langsam in kalter, schneller in erwärmter Salzsäure, unter Wasserstoffgasentwicklung. Im Grofsen dienen Kupfergefäfse, welche, so lange ungelöstes Zinn vorhanden ist, nicht angegriffen werden. — 3. Indem man gekörntes Zinn abwechselnd mit Salzsäure übergiefst, dann nach Ablassen derselben der Luft darbietet, wieder mit der Salzsäure übergiefst u. s. w., oxydirt sich das Zinn unter Wärmeentwicklung auf Kosten der Luft und löst sich viel rascher. BERARD. — [Zur Darstellung von Zinnsalz im Grofsen empfiehlt NÖLLNER, die Salzsäure, wie sie sich aus den Retorten entwickelt, sogleich auf granulirtes Zinn einwirken zu lassen, welches in, mit den Retorten verbundenen Vorlagen von Steingut eingehüllt ist, und die so gebildete concentrirte Lösung von Zinnsalz in zinnernen Pfannen unter Zusatz von granulirtem Zinn zu verdampfen. (*Ann. Pharm.* 63, 120). **W.**]
Die Lösung, abgedampft und erkältet, liefert grofse wasserhelle Säulen (und Oktaeder, DUMAS) von widrig metallischem Geschmacke. Sie sind nach BERZELIUS = $SnCl,HO$. [Nach PENNY $SnCl + 2HO$. (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, 239) **L.**] Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen Wasser und Salzsäure, welche etwas Zinn hält, und lassen Chlorzinn mit etwas Zinnoxydul. Kaltes Vitriolöl entwickelt daraus nur wenig Salzsäure; erhitztes entwickelt die Salzsäure neben etwas Chlorzinn, schwefliger Säure und Hydrothion (die sich zum Theil zu Schwefel niederschlagen), und bildet schwefelsaures Zinnoxyd. A. VOGEL.

Die Krystalle geben mit Wasser gewöhnlich eine trübe Lösung, welche durch etwas Salzsäure geklärt wird. [Theils wohl, weil die Krystalle sich an der Luft oxydirt hatten, theils, weil das Wasser Luft hält.] Die Trübung der Lösung nimmt durch Ueberschuss von Wasser zu, durch Ueberschuss von Zinnsalz ab. FISCHER. Die Lösung absorbirt den Sauerstoff der Luft, und trübt sich dabei unter Bildung von zweifach-salzsaurem Zinnoxyd und Fällung von Zinnoxydul-Chlorzinn, falls sie keine überschüssige Salzsäure hält. Wohl so: $3(SnO,HCl) + O = SnO^2,2HCl + SnCl,SnO + HO$. Bei längerem Aussetzen an die Luft klärt sie sich wieder, um so langsamer, je concentrirter sie ist, unter gelber Färbung. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 225), CAPITAINE. [Sollte es ein, mit gelber Farbe in Wasser lösliches einfach-salzsaures Zinnoxyd geben?] — Die mit Salzsäure versetzte Lösung des salzsauren Zinnoxyduls trübt sich mit schwefliger Säure gelb, besonders beim Erwärmen, und gibt unter Zerstörung des Geruchs nach schwefliger Säure und Bildung von salzsaurem Zinnoxyd einen dunkelgelben Niederschlag von gewässertem Zweifach-Schwefelzinn. HERING (*Ann. Pharm.* 29, 90). [82] Wohl so: $6SnO + 2SO^2 = 5SnO^2 + SnS^2$; das gebildete Zinnoxyd bleibt in dem Ueberschusse der Salzsäure gelöst. — Nach GIRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* 61, 286) erfolgt, wenn der Salzsäure nur wenig schweflige Säure beigemischt ist, beim Auflösen von Zinnsalz darin zuerst gelbe Trübung, hierauf bei Wasserzusatz, unter Entwicklung eines schwachen Geruchs nach Hydrothion, ein gelbbrauner Niederschlag, welcher ein Gemenge von Schwefelzinn und Zinnoxyd ist. — Niederschwefelsäure fällt aus der erwärmten Zinnlösung Schwefelzinn. PERSOZ. — Dieselbe reducirt, unter Umwandlung in Zinnoxydsalz, unterchlorige Säure zu Chlorgas, BALARD; — Salpetersäure sogleich zu Stickoxydgas und dieses bei längerem Zusammenstellen damit zu Stickoxydulgas; — Scheelsäure,

auch die an ein Alkali gebundene, zu blauem Scheelsuboxyd; — Molybdänsäure zu blauem Oxyd; — Chromsäure zu Chromoxyd; — Mangansäure zu Manganoxydul; — Manganhyperoxydhydrat beim Kochen zu Manganoxydul, unter Fällung von Zinnsesquioxydul, Fuchs; — Arsensäure zu arseniger und diese bei längerer Digestion zu metallischem Arsen, Woulfe (*Crell chem. J.* 1, 155); — antimonige Säure zu Antimon, Woulfe; — einfach-salpetersaures Wismutboxyd zu schwarzem Suboxyd, A. Vogel; — rothes und braunes Bleihyperoxyd zu Chlorblei, A. Vogel; — Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen (unter Bildung von salzsaurem Zinnsesquioxydul; eben so Eisenoxydhydrat zu salzsaurem Eisenoxydul unter Fällung von Zinnsesquioxydul, Fuchs; vergl. III, 67); — Kupferoxyd und dessen Salze zu Halbchlorkupfer; — Quecksilberoxyd, Halb-Chlorquecksilber, Einfach-Chlorquecksilber und Cyanquecksilber zu Quecksilber, A. Vogel (*Kastn. Arch* 23, 78); — Silbersalze zu Silber; — mit Goldsalzen gibt die Zinnlösung, je nach den Umständen, einen braunen oder purpurnen Niederschlag. — Aus der mit viel Salzsäure versetzten Lösung fällt Kupfer metallisches Zinn, als grauschwarzes Pulver, jedoch nur bei Zutritt von Luft oder beim Sieden. Reinsch (*J. pr. Chem.* 24, 248).

Das Einfach-Chlorzinn vereinigt sich mit den Chloralkalimetallen. — Es geht nach Kuhlmann mit salpetriger Untersalpeter- und Salpeter-Säure Verbindungen ein. — Es löst sich leicht in absolutem Weingeist. Capitaine.

B. *Gewässertes Zinnoxydul-Chlorzinn* oder *halb-salzsaures Zinnoxydul.* — Durch Fällen des salzsauren Zinnoxyduls mit einer unzureichenden Menge von Kali. — Weifses Pulver. Proust. — In der Rothglühhitze liefert es Wasser, welches Salzsäure und salzsaures Zinnoxydul enthält, ein Sublimat von Einfach-Chlorzinn, und, als Rückstand, Zinnoxydul. Es braust mit concentrirter Salpetersäure stark auf; mit Vitriolöl entwickelt es salzsaures Gas; in Salzsäure, Essigsäure und verdünnter Salpeter- und Schwefel-Säure löst es sich ohne Aufbrausen zu einem Oxydulsalze auf. J. Davy (*Schw.* 10, 325).

[83]			Oder:			J. Davy.
SnCl	94,4	50,11	2 SnO	134	71,13	70,4
SnO	67	35,56	HCl	36,4	19,32	
3 HO	27	14,33	2 HO	18	9,55	
SnCl,SnO + 3 Aq	188,4	100,00		188,4	100,00	

C. *Wässriges Anderthalb-Chlorzinn* oder *salzsaures Zinnsesquioxydul.* — Das Zinnsesquioxydulhydrat löst sich leicht in Salzsäure. Fuchs. Es löst sich schwierig in kalter verdünnter Salzsäure, und concentrirte wird nur bei gelinder längerer Digestion in verschlossenen Gefäfsen, um die Oxydation zu verhüten, damit gesättigt. Berzelius. Die Lösung schmeckt rein zusammenziehend, gibt mit Hydrothion einen heller braunen Niederschlag, als das Oxydulsalz, und mit Goldlösung einen besonders schönen Purpur. Fuchs.

D. *Zweifach-Chlorzinn.* — *Libavs rauchender Geist, Spiritus fumans Libavii.* — *Bildung.* 1. Stanniol entzündet sich im Chlorgas nach einiger Zeit, und verbrennt unter rothem Funkensprühen zu Zweifach-Chlorzinn. — 2. Auch das Einfach-Chlorzinn verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas. — 3. Das Zinn, mit Einfach-Chlorquecksilber erhitzt, verflüchtigt sich als Zweifach-Chlorzinn. — 4. Einfach-Schwe-

felzinn geht beim Erhitzen mit Schwefel oder mit Sauerstoff-haltenden Körpern in Zweifach-Schwefelzinn über. — *Darstellung.* 1. Man leitet trocknes Chlorgas langsam durch die, Stanniol oder schmelzendes Zinn haltende, Retorte d. *App.* 52. Das Chlorzinn destillirt in die kalt gehaltene Vorlage e über. — 2. 1 Th. Zinn wird mit 5 Einfach-Chlorquecksilber destillirt. Oder Zinnamalgam oder Einfach-Chlorzinn mit Einfach-Chlorquecksilber. — 3. Concentrirtes salzsaures Zinnoxyd wird mit rauchendem Vitriolöl destillirt. J. DAVY. — 4. Man destillirt Kochsalz mit schwefelsaurem Zinnoxyd. $2NaCl + SnO^2,2SO^3 = 2(NaO,SO^3) + SnCl^2$. Das nach 2 (III, 77) bereitete schwefelsaure Zinnoxyd wird noch warm im erhitzten Mörser gepulvert, gesiebt, mit gleichviel Kochsalz innig gemengt, und in einer eisernen (oder gläsernen, in welcher aber nicht leicht eine vollständige Zersetzung möglich ist) Retorte mit gläserner Vorlage allmälig immer stärker erhitzt, so lange etwas übergeht. Das, neben salzsaurem Gas, übergegangene Zweifach-Chlorzinn hält Chloreisen und Krystalle von gewässertem krystallisirten Zweifach-Chlorzinn. Um es von Eisen und Wasser zu befreien, rectificirt man es mit der 2- bis 4-fachen Menge Vitriolöl in einer Glasretorte. V. KRASKOWITZ (*Pogg.* 35, 518).

Eigenschaften. Farblose dünne Flüssigkeit, noch nicht bei —29° gefrierend, welche bei 0,767 Meter Luftdruck bei 120° siedet, und einen Dampf von 9,1997 spec. Gew. liefert, DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 33, 385), und welche bei gewöhnlicher Temperatur einen weifsen Nebel verbreitet.

		BERZELIUS.	J. DAVY.			Maafs.	Sp. Gew.
Sn	59	45,45	54,43	42,1	Zinndampf?	1	4,0905
2Cl	70,8	54,55	45,57	57,9	Chlorgas	2	4,9086
$SnCl^2$	129,8	100,00	100,00	100,0	$SnCl^2$ Dampf	1	8,9991

Wird durch Hydrothiongas erst beim Erwärmen in salzsaures Gas und Zweifach-Schwefelzinn zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 24, 339). $SnCl^2 + 2HS = SnS^2 + 2HCl$. — Entwickelt, mit Salpetersäure erhitzt, Chlor und Stickoxydgas, und lässt [84] Zinnoxyd fallen. GAY-LUSSAC. Tritt an Quecksilber langsam Chlor ab, so dass Kalomel und Einfach-Chlorzinn entsteht. DUMAS. — Zersetzt sich mit Weingeist unter Naphthabildung und Absatz von Zinnoxydul-Einfach-Chlorzinn. Erhitzt sich stark mit Terpenthinöl, bisweilen unter Entflammung desselben, und setzt Zinnoxyd ab. J. DAVY. Wird nicht durch ölbildendes Gas zersetzt. WÖHLER.

Gewässertes Zweifach-Chlorzinn oder *krystallisirtes salzsaures Zinnoxyd.* — 22 Th Zweifach-Chlorzinn erstarren mit 7 Th. Wasser zu einer farblosen, in der Wärme schmelzbaren Krystallmasse. ADET. [Wird diese mit mehr Wasser behandelt und die Flüssigkeit langsam eingedampft, so erhält man zerfliefsliche Krystalle, welche 5 At. Wasser zu enthalten scheinen. $SnCl^2,5HO$. Ueber Vitriolöl verlieren sie 3 At. Wasser, und werden zu $SnCl^2,3HO$. LEWY (*Compt. rend.* 21, 369). W.]

Wässriges Zweifach-Chlorzinn oder *wässriges salzsaures Zinnoxyd.* — a. *Gewöhnliches.* — *Composition* der Färber. — 1. Man löst Zweifach-Chlorzinn in Wasser. — 2. Man sättigt wässriges salzsaures Zinnoxydul mit Chlorgas. — 3. Man versetzt dasselbe mit eben so viel Salzsäure, wie es enthält, und setzt es längere Zeit der Luft aus, oder erwärmt es mit nicht überschüssiger Salpetersäure. — 4. Man

löst Zinn in Salpetersalzsäure, die nicht zu viel Salpetersäure hält. — Auch dient Salpetersäure mit Salmiak oder Kochsalz, oder Salzsäure mit Salpeter. — Die unter Mitwirkung von Salpetersäure erhaltene Lösung hält immer noch Salpetersäure, und setzt daher beim Kochen anomales Zinnoxydhydrat ab, Bolley (*Ann. Pharm.* 39, 103); nach H. Rose erfolgt dieses erst, wenn die Lösung ziemlich stark concentrirt ist. — Auch kann man gewöhnliches Zinnoxydhydrat in Salzsäure lösen. Das anomale Zinnoxydhydrat, mit Salzsäure destillirt, verwandelt sich einem Theile nach in gewöhnliches salzsaures Zinnoxyd, welches übergeht, während der andere als anomales salzsaures Zinnoxyd in Gestalt einer gelben, in Wasser theils löslichen, theils aufschwellenden Masse zurückbleibt. Berzelius. — Farblose Flüssigkeit; durch Kochen nicht zersetzbar; liefert, abgedampft und erkältet, Krystalle.

b. *Anomales.* — Das durch Salpetersäure erzeugte Zinnoxydhydrat löst sich nicht in selbst kochender concentrirter Salzsäure, färbt sich aber gelblich durch Aufnahme von Salzsäure, und zeigt sich durch deren Vermittlung, nach Abgiefsen der überschüssigen Säure und Austrocknen auf Fliefspapier als eine weiche gelbe Masse, in Wasser völlig löslich, jedoch so, dass die Auflösung selbst bei grofser Verdünnung in der Siedhitze gerinnt, wenn sie concentrirter ist, wie Eiweifs, und auch beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag gibt, der sich nach dem Abgiefsen derselben wieder in Wasser löst. Bei der Destillation dieser Verbindung geht zuerst wässrige Salzsäure, dann salzsaures Gas nebst etwas Doppelchlorzinn über, und es bleibt trocknes Zinnoxyd. Berzelius. — Ammoniak und Kali gibt mit der wässrigen Lösung einen weifsen, wenig in überschüssigen Alkalien löslichen Niederschlag. H. Rose.

E u. F. Das Zweifach-Chlorzinn löst Phosphor und Schwefel zu ölartigen Flüssigkeiten auf.

G. *Zweifach-Chlorzinn-Phosphorwasserstoff.* — Das Zweifach-Chlorzinn verschluckt das leicht oder schwer entzündliche [85] Phosphorwasserstoffgas ohne alle Zersetzung, färbt sich gelb, und verwandelt sich dann in einen gelben festen Körper, der an der Luft raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht. — Er entwickelt, bei abgehaltener Luft erhitzt, salzsaures Gas und sich sublimirenden Phosphor, und lässt Einfach-Chlorzinn. $PH^3,3SnCl^2 = 3SnCl + 3HCl + P$. — Ammoniakgas färbt die Verbindung schon in der Kälte schwarz, und scheint, neben vielen andern Producten, auch Chlorzinn-Ammoniak zu bilden. — Wasser entwickelt daraus unter Aufbrausen schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und bildet, unter Fällung von Dreifach-Phosphorzinn (III, 73), salzsaures Zinnoxydul und salzsaures Zinnoxyd. Auch wässriges Kali, kohlensaures Ammoniak oder Kali und Salzsäure entwickeln schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wässriges Ammoniak dagegen leichtentzündliches. H. Rose (*Pogg.* 24, 159).

			H. Rose.
PH^3	34,4	8,12	8,64
$3SnCl^2$	389,4	91,88	91,36
$PH^3,3SnCl^2$	423,8	100,00	100,00

H. Das Zweifach-Chlorzinn lässt sich mit Dreifach-Chlorphosphor mischen.

I. *Zweifach-Chlorzinn-Zweifach-Schwefelzinn.* — $SnS^2,2SnCl^2$. — Das Zweifach-Chlorzinn verschluckt, unter Bildung von salzsaurem Gas, reichlich Hydrothiongas. $3SnCl^2 + 2HS = SnS^2,2SnCl^2 + 2HCl$.

Die durch völlige Sättigung mit Hydrothiongas erhaltene Flüssigkeit ist klar, gelblich oder röthlich und schwerer als Wasser. Beim Erhitzen lässt sie Zweifach-Schwefelzinn, während Zweifach-Chlorzinn verdampft. Wasser nimmt aus der Flüssigkeit letzteres auf und fällt 25,07 Proc. Zweifach-Schwefelzinn. DUMAS (*J. Chim. med.* 8, 748; auch *Schw.* 66, 409).

K. *Zweifach-Chlorschwefel-Zweifach-Chlorzinn.* — Entsteht beim Einwirken des Chlorgases auf Zweifach-Schwefelzinn bei gewöhnlicher Temperatur. $SnS^2 + 6Cl = SnCl^2 + 2SCl^2$. Man bläst in ein Glasrohr eine Kugel, welche mit Musivgold gefüllt wird, und eine cylindrische Erweiterung, deren ausgezogenes Ende in eine Chlorcalciumröhre geht, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten. Hat das in die Kugel geleitete trockne Chlorgas das Musivgold zersetzt, so lässt man durch gelindes Erhitzen der Kugel die Verbindung sich in die längliche Erweiterung sublimiren, leitet noch Luft darüber, um das überschüssige Chlor auszutreiben, und schmelzt den Cylinder an beiden Enden zu. Auch Einfach-Schwefelzinn liefert diese Verbindung, jedoch neben freiem Zweifach-Chlorzinn (III, 74).

Grofse gelbe Krystalle, in der Wärme schmelzbar und unzersetzt sublimirbar, an der Luft stärker rauchend, als Zweifach-Chlorzinn. — Die Krystalle lösen sich in verdünnter Salpetersäure allmälig vollständig unter Entwicklung salpetriger Dämpfe; die Lösung hält Zinnoxyd und allen Schwefel in Gestalt von Schwefelsäure. Mit rauchender Salpetersäure geben sie eine weifse dicke Masse, die sich völlig in Wasser löst. — Sie geben mit Wasser eine durch ausgeschiedenen [86] Schwefel milchige Lösung, nicht nach schwefliger Säure riechend. Dieselbe setzt beim Kochen Zinnoxyd ab, in Salzsäure löslich; sie gibt mit Hydrothion gewässertes Zweifach-Schwefelzinn, und nach dem Filtriren mit salzsaurem Baryt schwefelsauren Baryt; sie gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen käsigen Niederschlag, welcher neben Chlorsilber unterschwefligsaures Silberoxyd hält, und sich daher schwärzt. Hiernach hält die wässrige Lösung Zweifach-Chlorzinn, Schwefelsäure, unter-schweflige Säure und Salzsäure. [Aber woher die Fällung des Zinnoxyds beim Kochen?] — Wässriges Ammoniak scheidet aus den Krystallen Schwefel und einen Theil des Zinnoxyds ab, während es viel Zinnoxyd nebst unterschwefliger, Schwefel- und Salz-Säure aufnimmt. — Die Krystalle absorbiren trocknes Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung und verwandeln sich in eine gelbbraune Masse, bei deren Auflösung in Wasser alles Zinnoxyd nebst Schwefel in weifsen Flocken zurückbleibt; das neutrale Filtrat wird nach einiger Zeit lackmusröthend, und hält unterschweflig-, schwefel- und salz-saures Ammoniak. H. ROSE (*Pogg.* 42, 517).

			H. ROSE.
Sn	59	19,44	19,82
2S	32	10,55	11,38
6Cl	212,4	70,01	68,19
$SnCl^2,2SCl^2$	303,4	100,00	99,39

Auch mit Halb-Chlorschwefel lässt sich das Zweifach-Chlorzinn mischen, und gibt damit in der Kälte Krystalle. H. ROSE (*Pogg.* 16, 67).

L. *Schwefelsaures Zweifach-Chlorzinn.* — Zweifach-Chlorzinn absorbirt reichlich und ohne Entwicklung schwefliger Säure die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, und erstarrt, völlig damit gesättigt, zu einer wasserhellen Masse. Sie löst sich in wenig Wasser klar, in mehr mit milchiger Trübung.

Destillirt man diese Masse, so geht a ein farbloser Syrup über, zu einer wasserhellen spröden Masse erhärtend; es sublimirt sich b ein weifses Mehl in den Retortenhals, und es bleibt c ein ungeschmolzener Rückstand in der Retorte.

a. Die spröde Masse gibt mit Wasser eine sehr trübe Lösung, Zinnoxyd, Salzsäure und Schwefelsäure haltend, unter Abscheidung weifser Flocken, mit schweren Oeltropfen gemengt; diese lösen sich nur langsam im Wasser, wie schwefelsaurer Dreifach-Chlorschwefel; die übrig bleibenden Flocken lösen sich leicht in Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure.

$$a = 6(SnCl^2,SnO^2) + 5(SCl^3,5SO^3).$$

			Oder:			H. Rose.
$6SnCl^2$	778,8	27,43	12 Sn	708	24,93	25,07
$6SnO^2$	450	15,85	30 S	480	16,90	17,18
$5SCl^3$	611	21,51	27 Cl	955,8	33,66	33,96
$25SO^3$	1000	35,21	87 O	696	24,51	
	2839,8	100,00		2839,8	100,00	

Bisweilen hält die Verbindung weniger $(SnCl^2,SnO^2)$, und löst sich dann mit geringer oder ohne Trübung in Wasser.

b. Das sublimirte Mehl ist ärmer an fünffach-schwefelsaurem Chlorschwefel, als a, und zeigt daher in Wasser keine oder wenige Oeltropfen.

c. Der Rückstand in der Retorte hält nach hinreichendem Erhitzen blofs Zinnoxyd mit Schwefelsäure. Das viele Zinnoxyd rührt von der [87] gleichzeitigen Bildung des Dreifach-Chlorschwefels aus dem Schwefel der Schwefelsäure her. H. Rose (*Pogg.* 44, 320).

[M. *Chlor-Iod-Zinn.* — SnCl,SnJ. — Beim Kochen von concentrirter Zinnsalzlösung mit Iod setzt sich Einfach-Iodzinn ab, und die abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach dem Erkalten strohgelbe seidenglänzende Krystalle von Chloriodzinn. — Wird durch Wasser zersetzt; nicht flüchtig. — Enthält 12,63 Proc. Chlor, 45,86 Proc. Iod und 42,16 Proc. Zinn. Henry (*Phil. Trans.* 1845, 363). W.]

Zinn und Fluor.

A. *Gewässertes Einfach-Fluorzinn* oder *flusssaures Zinnoxydul.* — Die wässrige Flusssäure wirkt, selbst erwärmt, nicht merklich auf das Zinn. Die Lösung des Oxyduls in wässriger Flusssäure, bei abgehaltener Luft abgedampft, schiefst in kleinen, weifsen, sehr glänzenden Krystallen an, welche sehr sauer schmecken und sich leicht in Wasser auflösen. Gay-Lussac u. Thenard. Es sind süfs-, dann herbschmeckende, undurchsichtige Säulen, die sich an der Luft durch Oxydation leicht in SnF^2,SnO^2 verwandeln. Berzelius (*Pogg.* 1, 34). Nach Unverdorben (*N. Tr.* 9, 1, 36) fällt flusssaures Ammoniak das salzsaure Zinnoxydul in flimmernden, metallglänzenden Blättchen, in verdünntem Kali löslich. [Ammoniak-haltend?].

B. *Wässriges Zweifach-Fluorzinn* oder *flusssaures Zinnoxyd.* — Die wässrige Flusssäure bildet mit Zinnoxyd eine Auflösung, welche durch Abdampfen, unter Verlust von Flusssäure, zu einem unauflöslichen (basischen?) Salze wird. Gay-Lussac u. Thenard. Die Auflösung gerinnt in der Siedhitze gleich Eiweifs. Berzelius.

Zinn und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Zinnoxydul.* — 1. Sehr verdünnte Salpetersäure löst in der Kälte das Zinn als Oxydul auf, und zwar nicht unter

Salpetergasentwicklung, sondern unter Bildung von Ammoniak. Proust. — 2. Durch Auflösen des Oxydulhydrats in verdünnter Salpetersäure erhält man ein nicht mit salpetersaurem Ammoniak gemischtes Salz. Berzelius. — 3. Man fällt salzsaures Zinnoxydul durch salpetersaures Bleioxyd, und filtrirt vom Chlorblei ab. Die Lösung hält sich besser, wenn ihr überschüssiges salpetersaures Bleioxyd beigemischt bleibt. Fischer (*Schw.* 56, 360). — Gelbe Auflösung, welche bei längerem Stehen etwas Oxydul (nach Berzelius gallertartiges Oxydhydrat) fallen lässt, beim Erhitzen mit frischer Salpetersäure aber alles Zinn als Oxyd [als anomales Hydrat] absetzt. Proust.

B. *Salpetersaures Zinnoxyd.* — Das gewöhnliche Zinnoxydhydrat löst sich reichlich in Salpetersäure und neutralisirt sie vollständig. Die Auflösung schmeckt herb; war stärkere Säure angewandt, so schiefst aus ihr ein Theil des Salzes in seidenglänzenden Schuppen an. — Sie lässt bei 50° fast alles Oxyd als ein Hydrat in gallertartigen Klumpen fallen, welches zu einer wasserhellen Masse eintrocknet, und sich wie gewöhnliches Zinnoxydhydrat verhält, nur dass es, um sich wieder reichlich in Salpetersäure zu lösen, zuvor mit Ammoniak behandelt werden muss. Hält die Auflösung salpetersaures Ammoniak, so zersetzt sie sich nicht bei gewöhnlicher [88] Temperatur; hält sie diese nicht, so lässt sie dann, besonders bei grofser Verdünnung, Oxyd fallen, welches bei Zusatz von salpetersaurem Ammoniak wieder verschwindet. Berzelius.

Das anomale Zinnoxydhydrat ist in Salpetersäure ganz unlöslich, selbst wenn es zuvor mit Ammoniak digerirt wird. Berzelius.

C. *Stickoxyd - Zweifach - Chlorzinn.* — Krystallisch, leicht zu destilliren, durch Wasser zersetzbar. Kuhlmann.

Das Zinnoxydulhydrat ist in wässrigem Ammoniak fast ganz unlöslich. Berzelius (*Pogg.* 28, 444). — In viel kochendem kohlensauren Ammoniak löst es sich fast völlig. Wittstein (*Repert.* 63, 334).

D. *Zinnsaures Ammoniak.* — 1. Das gewöhnliche Zinnsäurehydrat löst sich in wässrigem Ammoniak. Die gesättigte Lösung, in der lufthaltenden Glocke über Vitriolöl verdunstet, lässt eine gelbliche Gallerte, neben Wasser, $NH^4O,2SnO^2$ haltend. Moberg. — 2. Wässriges zinnsaures Kali schlägt aus Salmiak zinnsaures Ammoniak nieder. Der gallertartige Niederschlag löst sich in reinem Wasser, wird aber durch Ammoniak wieder gefällt. Die wässrige Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten dickflüssig, bleibt aber klar. Berzelius. — Anomales Zinnoxydhydrat löst sich nicht in Ammoniak.

E. *Zweifach - Schwefelzinn - Hydrothionammoniak* oder *Zweifach-Schwefelzinnammonium.* — Durch Auflösen des Zinnoxydhydrats in wässrigem Zweifach - Hydrothionammoniak. Es entsteht hierbei kein zinnsaures Ammoniak. Berzelius.

F. *Einfach - Iodzinn - Ammoniak.* — 100 Th. Einfach - Iodzinn verschlucken unter Wärmeentwicklung und weifser Färbung 20,9 Th. Ammoniak. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 169).

			Rammelsberg.
$2NH^3$	34	15,52	17,29
SnJ	185	84,48	82,71
$2NH^3,SnJ$	219	100,00	100,00

G. *Einfach-Iodzinn-Hydriodammoniak* oder *Einfach-Iodzinn-*

ammonium. — Man fällt ziemlich concentrirtes salzsaures Zinnoxydul durch Hydriodammoniak. — Grünlichgelbe Nadeln, durch Wasser unter Abscheidung rothen Iodzinns zersetzbar. P. BOULLAY.

	Getrocknet.		BOULLAY.
NH^3,HJ	144	28,01	29,02
2 SnJ	370	71,99	70,98
$NH^4J,2SnJ$	514	100,00	100,00

H. *Einfach-Chlorzinn-Ammoniak.* — 2 At. Einfach-Chlorzinn absorbiren, erst beim Erhitzen, 1 At. Ammoniakgas. PERSOZ.

I. *Zweifach-Chlorzinn-Ammoniak.* — LIBAVS rauchender Geist verschluckt das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung. H. DAVY. Man muss die sich bildende feste Masse fleifsig zerreiben, und wieder dem Ammoniakgas darbieten, wenn sie völlig damit gesättigt werden soll. H. ROSE. [89] Die weifse Masse lässt sich (auch in Wasserstoffgas, H. ROSE) unzersetzt sublimiren, und verflüchtigt beim Erhitzen an der Luft in weifsen stechenden Nebeln. H. DAVY. Sie röthet, in Wasser gelöst, stark Lackmus. GROUVELLE. Nach der Sublimation ist sie krystallisch und etwas gelbweifs. — Sie wird beim Erhitzen mit Natrium unter lebhaftem violetten Feuer in Zinnkörner, Chlornatrium und Ammoniakgas zersetzt. Sie löst sich völlig in kaltem Wasser. GROUVELLE, H. ROSE. (Nur die nicht sublimirte mit Trübung.) Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, lässt die unzersetzte Verbindung als ein Haufwerk von Krystallen, ohne Zersetzung sublimirbar. Wird aber die kalte Lösung (welche sich mit Ammoniak nicht trübt) erhitzt, oder einige Tage hingestellt, so setzt sie eine Gallerte ab. Auch Schwefelsäure gibt einen gallertartigen Niederschlag, in mehr Wasser löslich. Dasselbe Verhalten zeigt wässriges salzsaures Zinnoxyd, zu dem wenig Ammoniak gefügt ist. — Die Verbindung wird in Phosphorwasserstoffgas in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen wird sie unter Ammoniakentwicklung oberflächlich geröthet, vielleicht durch Bildung von etwas Zweifach-Chlorzinn-Phosphorwasserstoff. H. ROSE (*Pogg.* 24, 163).

			H. ROSE. sublimirt	H. ROSE. nicht sublimirt	PERSOZ.	GROUVELLE.
NH^3	17	11,58	10,92	13,27	20,45	20,94
$SnCl^2$	129,8	88,42	89,08	86,73	79,55	79,06
$NH^3,SnCl^2$	146,8	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die nicht sublimirte Verbindung gibt mehr Ammoniak, weil ihr freies anhängt. H. ROSE. Nach GROUVELLE und PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 322) ist die Verbindung $= 2NH^3,SnCl^2$.

K. *Einfach-Chlorzinnsalmiak* oder *Einfach-Chlorzinnammonium.* — Bleibt beim Erhitzen von Zinnfeile mit Salmiak, wobei sich Wasserstoffgas und Ammoniakgas entwickelt, und lässt sich in höherer Temperatur sublimiren. PROUST (*N. Gehl.* 1, 249), BERZELIUS. Regelmäfsige Oktaeder, luftbeständig, Lackmus röthend, deren Lösung in Wasser sich beim Kochen trübt. APJOHN.

			APJOHN.
NH^4Cl	53,4	34,06	34,1
SnCl	94,4	60,20	60,3
HO	9	5,74	5,6
$NH^4Cl,SnCl + Aq$	156,8	100,00	100,0

[Poggiale hat eine Verbindung dargestellt, welche $2NH^4Cl,SnCl + 3Aq$ enthält und zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln bildet, die luftbeständig sind, von Wasser aber zersetzt werden. (*Compt. rend.* 20, 1180). W.]

L. *Zweifach-Chlorzinnsalmiak* oder *Zweifach-Chlorzinnammonium.* — *Pinksalz.* — 1. Fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Zinnoxyd und Salmiak als weifses Pulver nieder; wird beim langsamen Verdunsten eines verdünnten Gemisches der beiden Lösungen in luftbeständigen kleinen regelmäfsigen Oktaedern und Cubooktaedern erhalten. Bolley (*Ann. Pharm.* 39, 100). Auch kann man die Lösung von 40 Th. Zinn in Salpetersalzsäure mit 35 Th. Salmiak bei 100° zur Trockne abdampfen, und den, 120 Th. betragenden, völlig getrockneten Rückstand in Wasser lösen und daraus krystallisiren lassen. Wittstein (*Repert.* 64, 7). [90] — 2. Sublimirt sich in durchsichtigen Oktaedern bei der Darstellung des Musivgoldes mit Zinn, Salmiak und Schwefel, und lässt sich durch Lösen, Filtriren und Krystallisiren reinigen. Gm. — Die Krystalle knistern beim Erhitzen, entwickeln Zweifach-Chlorzinn und sublimiren sich dann in weifsen Blättchen. Wittstein. — Löst sich in 3 Th. Wasser von 14,5°; die concentrirte Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen; die verdünnte lässt dabei alles Zinnoxyd als Hydrat in weifsen Flocken fallen. Bolley.

			Bolley.
NH^4	18	9,82	9,9
Cl	35,4	19,33	19,2
$SnCl^2$	129,8	70,85	70,9
$NH^4,Cl,SnCl^2$	183,2	100,00	100,0

M. *Salzsaures* und *Zinnoxydul-Ammoniak.* — Durch Uebersättigen des salzsauren Zinnoxyduls mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Oxyduls, und Abdampfen im luftleeren Raume erhält man Krystalle. Berzelius.

N. *Salpetersaures Zinnoxyd-Ammoniak.* — Durch Vermittlung des salpetersauren Ammoniaks wird die Löslichkeit des Zinnoxyds in Salpetersäure vergröfsert; daher löst sich auch das Zinn leichter ohne Fällung in Salpetersäure, welche salpetersaures Ammoniak enthält. vgl. das beim salpetersauren Zinnoxyd Gesagte, so wie *Ann. Chim.* 42, 218.

Zinn und Kalium.

A. *Zinn-Kalium.* — a. 7 Maafs Zinnfeile vereinigen sich mit 2 M. Kalium, unter schwacher Lichtentwicklung, zu einer Legirung, welche weniger weifs, als Zinn, spröde, von feinkörnigem Bruche und leicht schmelzbar ist. — Oxydirt sich schnell an der Luft, braust mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren. — b. Bei mehr Kalium erhält man ein Gemisch, welches sich oft, besonders beim Pulvern, von selbst an der Luft entzündet. Gay-Lussac u. Thenard. — c. Durch Glühen des granulirten Zinns mit Weinstein oder von 100 Th. Zinnoxyd mit 60 durch Rösten verkohltem Weinstein und 8 Kienrufs (16 Kienrufs liefern einen Pyrophor) wird dem Zinn etwas Kalium mitgetheilt, so dass es in Wasser langsam Wasserstoffgas entwickelt. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200).

B. *Zinnoxydul-Kali.* — Das Zinnoxydulhydrat löst sich leicht in

wässrigem Kali. Die Auflösung zerfällt, besonders beim Erhitzen, in krystallisirtes Zinn und in zinnsaures Kali. PROUST. Zink reducirt aus ihm das Zinn in zarten Blättchen. KLAPROTH. Ist das wässrige Kali völlig mit Zinnoxydulhydrat gesättigt, so entzieht beim Verdunsten im Vacuum das Kali bei einer gewissen Concentration dem Zinnoxydulhydrat sein Wasser, womit das Oxydul seine Löslichkeit verliert und niederfällt. FREMY.

[91] C. *Zinnsaures Kali.* — a. *Gewöhnliches.* — α. *Einfach.* — 1. Durch Schmelzen von Zinnoxyd oder einem seiner 2 Hydrate mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali. Unterbricht man das Schmelzen mit kohlensaurem Kali, ehe alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so tritt dieselbe Erscheinung ein, wie bei Titansäure und kohlensaurem Kali (II, 433—434). H. ROSE. — Die geschmolzene Masse pflegt überschüssiges Kali zu enthalten. — 2. Durch Auflösen des Zinnoxyds oder des gewöhnlichen oder anomalen Hydrats in erhitzter concentrirter Kalilauge. — Die mit Zinnoxydhydrat gesättigte Lösung liefert beim Verdunsten über Vitriolöl bis zu bedeutender Dicke, farblose, glänzende, schief rhombische Säulen, deren sehr scharfe Seitenkanten oft abgestumpft sind, von ätzend alkalischem Geschmack, an der Luft nicht zerfliefsend, aber Kohlensäure anziehend. Leicht in kaltem und heifsem Wasser löslich. MOBERG (*Berz. Jahresber.* 22, 142; *Ber. über d. Versamml. d. Naturf. in Prag.* 1837). Die Krystalle röthen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. PROUST. Aus der wässrigen Lösung fällt Blei sämmtliches Zinn. FISCHER (*Pogg.* 9, 263). Kupfer, mit Zinn in Berührung, wird darin schön verzinnt. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 171). Weingeist fällt aus der Lösung das Salz β.

Trocken.			Krystallisirt.			MOBERG.
KO	47,2	38,62	KO	47,2	31,64	31,88
SnO^2	75	61,38	SnO^2	75	50,27	49,00
			3 HO	27	18,09	18,06
KO,SnO^2	122,2	100,00	+ 3Aq	149,2	100,00	98,94

β. *Saures.* — 1. Durch Fällen der wässrigen Lösung von a mit Weingeist. — 2. Beim Fällen eines Zinnoxydsalzes durch kohlensaures Kali fällt kalihaltendes Zinnoxydhydrat nieder, welches sich, nach Entfernung der salzigen Flüssigkeit, in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit löst, die durch kohlensaures Kali gefällt wird. BERZELIUS.

b. *Anomales.* — Beim Kochen des anomalen Zinnoxydhydrats mit sehr verdünntem Kali lösen sich auf 1 Th. Kali 16 Th. Zinnoxyd. Die bei auffallendem Lichte bläulichweifs opalisirende, bei durchfallendem dunkelgelbe Flüssigkeit wird beim Abdampfen gallertartig und trocknet dann zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder löslichen Materie ein. Diese zerfällt durch Glühen in unauflösliches Zinnoxyd und in eine, durch Wasser ausziehbare, Verbindung des Kali's mit wenig Zinnoxyd. BERZELIUS. — Das anomale Hydrat löst sich in wässrigem Kali unvollständig, und setzt sich beim längeren Stehen der Lösung zum Theil wieder daraus ab. Es löst sich nicht in wässrigem kohlensauren Kali. H. ROSE (*Anal. Chem.*). [FREMY löst Metazinnsäure in verdünnter Kalilauge und setzt festes Kalihydrat hinzu, worauf die Verbindung sich als weifser körniger Niederschlag ausscheidet. Beim Trocknen auf einer porosen Porcellanplatte wird er harzähnlich und durchscheinend; löst sich vollständig in Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, die durch Ein-

dampfen nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, aber mit Säuren einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag gibt. — Wird metazinnsaures Kali mit überschüssiger Kalilauge erwärmt oder einige Tage damit in Berührung gelassen, so wird es in gewöhnlich zinnsaures verwandelt. Beim Glühen wird es entwässert und zersetzt, durch Wasser wird Kali und nur wenig Metazinnsäure aufgenommen. Aus 100 Th. Salz bleiben nach dem Glühen und Behandeln mit Wasser 79 Th. Metazinnsäure zurück. — FREMY gibt dem Salze die Formel $KO,Sn^5O^{10} + 4HO$. (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 393). W.]

D. *Zweifach-Schwefelzinnkalium.* — KS,SnS^2. — Man löst trocknes oder gewässertes Zweifach-Schwefelzinn in Hydrothionkali. Ist dieses zweifach-saures, so entwickelt sich das zweite Atom Hydrothion unter Aufbrausen; bei trocknem Schwefelzinn ist zur Sättigung damit Siedhitze nöthig. Aetzlauge liefert mit Zweifach-Schwefelzinn dieselbe Lösung, jedoch zugleich zinnsaures Kali haltend. $3SnS^2 + 3KO = 2(KS,SnS^2) + KO,SnO^2$. — Blassgelbe Flüssigkeit. — [92] Dieselbe, mit überschüssigem gewässerten Zweifach-Schwefelzinn digerirt, verwandelt dieses, unter Absatz des Zinns und Aufnahme von Schwefel, während Mehrfachschwefelkalium gelöst bleibt, in gewässertes Anderthalb-Schwefelzinn. — Säuren fällen unter Hydrothionentwicklung gewässertes Zweifach-Schwefelzinn. $KS,SnS^2 + HO + SO^3 = KO,SO^3 + SnS^2 + HS$. Auf 2,12 Th. Zweifach-Schwefelzinn (in getrocknetem Zustande), welche Salzsäure aus der Flüssigkeit fällt, bilden sich 1,63 Th. Chlorkalium. — Weingeist fällt aus der gelben Lösung eine concentrirtere als eine hellgelbe dickliche Flüssigkeit. BERZELIUS.

E. *Einfach-Iodzinnkalium.* — Concentrirte Lösungen des salzsauren Zinnoxyduls und Iodkaliums gestehen beim Mischen durch Bildung gelblicher seidenglänzender Nadeln, welche aus der Auflösung in heifsem Weingeist schöner krystallisirt erhalten werden. — Beim Hinwegleiten von Chlorgas über das trockne Salz verbrennt das Zinn unter Feuerentwicklung zu Zweifach-Chlorzinn, und es bleibt Chlorkalium. — Wenig Wasser zieht aus dem Salze Iodkalium aus; das zurückbleibende Iodzinn löst sich dann bei weiterem Wasserzusatz. Beim Auflösen in heifsem Weingeist bleibt wenig Iodzinn zurück, und die Lösung liefert beim Erkalten Krystalle. P. BOULLAY.

			Oder:			BOULLAY.
K	39,2	7,33	KJ	165,2	30,87	33,76
2Sn	118	22,05	2SnJ	370	69,13	66,24
3J	378	70,62				
KJ,2SnJ	535,2	100,00		535,2	100,00	100,00

F. *Zweifach-Chlorzinnkalium.* — Durch Verdunsten von wässrigem Zweifach-Chlorzinn mit Chlorkalium. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 130) löst gleiche Atome Chlorkalium und Zweifach-Chlorzinn in Wasser. WITTSTEIN (*Repert.* 64, 7) fügt zu der Lösung von 4 Th. Zinn in Salpetersalzsäure 5 Th. Chlorkalium, oder schmelzt 1 At. anomales Zinnoxydhydrat mit 1 At. Kalihydrat im Silbertiegel und löst in Salzsäure. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 39, 100) versetzt verdünntes salzsaures Zinnoxyd mit überschüssigem Chlorkalium. — Regelmäfsige Oktaeder, BOLLEY, WITTSTEIN; Rhomboeder, JACQUELAIN. Die luftbeständigen Krystalle verknistern beim Erhitzen und entwickeln das Zweifach-Chlorzinn, während bei Chlorkalium etwas Zinnoxyd, BOLLEY, etwas Chlorzinn, WITTSTEIN, zurückbleibt.

			Jacquelain.	Oder:			Bolley.
K	39,2	19,18	19,42	KCl	74,6	36,5	36,3
Sn	59	28,86	28,67	$SnCl^2$	129,8	63,5	63,7
3 Cl	106,2	51,96	51,85				
$KCl,SnCl^2$	204,4	100,00	99,94		204,4	100,0	100,0

G. *Salzsaures* und *Zinnoxydul-Kali.* — Dampft man die, durch Uebersättigung des salzsauren Zinnoxyduls mit Kali bis zur Wiederauflösung des Zinnoxydulhydrats erhaltene Flüssigkeit im luftleeren Raume ab, so erhält man Krystalle. Berzelius.

[93] **Zinn und Natrium.**

A. *Zinn-Natrium.* — 4 Maafse Zinnfeile vereinigen sich mit 1 M. Natrium beim Schmelzpuncte des Zinns, unter Lichtentwicklung, zu einer weifsen, sehr spröden, feinkörnigen Legirung, welche sich an der Luft oxydirt, und welche mit Wasser und wässrigen Säuren aufbraust. Gay-Lussac u. Thenard. — Auch kann man Zinn mit verkohlter Seife glühen. Serullas.

B. *Zinnoxydul-Natron.* — Das Zinnoxydulhydrat löst sich in wässrigem Natron.

C. *Zinnsaures Natron.* — a. *Gewöhnliches.* — Wässriges Natron, mit gewöhnlichem Zinnsäurehydrat gesättigt, liefert schwierig 6seitige Tafeln, leichter, als das Kalisalz, in Wasser löslich. Moberg.

Trocken.		Krystallisirt.			Moberg.
NaO	31,2	NaO	31,2	23,42	23,5
SnO^2	75	SnO^2	75	56,31	56,0
		3 HO	27	20,27	20,2
NaO,SnO^2	106,2	+ 3Aq	133,2	100,00	99,7

Fällt man über 40° salzsaures Zinnoxydul durch überschüssiges kohlensaures Natron, so setzt das Filtrat beim Erkalten eine Verbindung ab, welche nach dem Waschen mit Säuren braust, also vielleicht kohlensaures Zinnoxydul-Natron. Leykauf (*J. pr. Chem.* 21, 317).

[b. *Anomales.* — Durch Einwirkung von starker Natronlauge auf Metazinnsäure. Sehr schwer löslich in Wasser, weifs, krystallisch körnig. Zersetzt sich bei 60° (oder in Lösung beim Kochen) in Metazinnsäure und Natron. Seine Zusammensetzung scheint $NaO,Sn^5O^{10} + 4HO$ zu sein. Fremy. W.]

D. *Zweifach-Schwefelzinnnatrium.* — Der Kaliumverbindung ähnlich. Berzelius.

E. *Einfach-Iodzinnnatrium.* — Die Lösung von Iodnatrium in concentrirtem salzsauren Zinnoxydul, einige Stunden hingestellt, setzt zuerst Iodzinn, dann blassgelbe, durch Wasser zersetzbare Krystalle des Iodsalzes ab. P. Boullay.

F. *Zweifach-Chlorzinnnatrium.* — Durch Verdunsten eines Gemisches von salzsaurem Zinnoxyd und Kochsalz. Nach Wittstein auf 1 Th. in Salpetersalzsäure gelöstes Zinn 1 Th. Kochsalz; oder 1 At. anomales Zinnoxydhydrat mit 1 At. Natronhydrat geschmolzen und in Salzsäure gelöst. — Wasserfreie zerfliefsliche Würfel, beim Glühen Kochsalz mit wenig Chlorzinn lassend. Wittstein. Rhombische Blättchen, in kalter Luft beständig, in warmer verwitternd, bei 100° 12 bis 13 Proc. Wasser, und beim Glühen das Chlorzinn verlierend. Bolley. Es bleibt durch eine

Analyse zu entscheiden, ob die Salze von WITTSTEIN und BOLLEY blofs im Wassergehalt verschieden sind.

G. *Salzsaures* und *Zinnoxydul-Natron.* — Wie beim Kali. Feine Nadeln. BERZELIUS.

Zinn und Baryum.

Durch Weifsglühen des Zinns mit Baryt, Strontian oder Kalk, und mit Kohle vermochten GAY-LUSSAC u. THENARD keine Legirungen des Zinns mit den Metallen dieser Alkalien darzustellen.

A. *Zinnsaurer Baryt.* — Fällt beim Vermischen des Barytwassers oder eines Barytsalzes mit wässrigem zinnsauren Kali nieder. Der durch Barytwasser bewirkte Niederschlag [94] hält 20,9 (1 At.) Baryt auf 79,1 (4 At.) Zinnsäure. BERZELIUS. — MOBERG erhielt durch Fällen des salzsauren Baryts mit zinnsaurem Kali ein weifses schweres Pulver $= BaO,SnO^2 + 6Aq$.

B. *Zweifach-Schwefelzinnbaryum.* — Zweifach-Schwefelzinnkalium gibt mit Barytsalzen einen hellgelben, schwierig in Wasser löslichen Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Einfach-Iodzinnbaryum.* — Durch Lösen des Iodzinns in wässrigem Iodbaryum. Sehr lösliches Salz. P. BOULLAY.

[D. *Einfach-Chlorzinnbaryum.* — $BaCl,SnCl + 4Aq$. — Von POGGIALE dargestellt.

E. *Zweifach-Chlorzinnbaryum.* — $BaCl,SnCl^2 + 5Aq$. — Von LEWY dargestellt. W.]

F. *Salzsaurer* und *Zinnoxydul-Baryt.* — Wie beim Kali.

Zinn und Strontium.

A. *Zinnsaurer Strontian.* — Durch Fällen des zinnsauren Kali's mit Strontianwasser oder einem Strontiansalze.

B. *Zweifach-Schwefelzinnstrontium.* — Wie bei Baryum.

C. *Einfach-Iodzinnstrontium.* — Wie bei Baryum.

[D. *Einfach-Chlorzinnstrontium.* — $SrCl,SnCl + 4Aq$. — Von POGGIALE dargestellt.

E. *Zweifach-Chlorzinnstrontium.* — $SrCl,SnCl^2 + 5Aq$. — Von LEWY dargestellt. W.]

F. *Salzsaurer Zinnoxydul-Strontian.* — Wie bei Kali; feine Nadeln. BERZELIUS.

Zinn und Calcium.

A. *Zinnsaurer Kalk.* — Fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit zinnsaurem Kali langsam nieder, und ist $CaO,SnO^2 + 4Aq$. MOBERG.

B. *Zweifach-Schwefelzinncalcium.* — Wie bei Baryum.

Zinn und Magnium.

A. *Zinnsaure Bittererde.* — Zinnsaures Kali fällt aus Bittererdesalzen ein, das Filter verstopfendes, nicht zu waschendes Magma. MOBERG.

[B. *Zweifach-Chlorzinnmagnium.* — $MgCl,SnCl^2 + 5Aq$. — Von LEWY dargestellt. W.]

C. *Salzsaure Zinnoxydul-Bittererde.* — Wie bei Kali; zerfliefsend.

Zinn und Silicium.

A. *Zinn-Silicium.* — Das Zinn lässt sich vor dem Löthrohre mit Silicium zu einem ductilen Gemisch zusammenschmelzen, welches beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220).

Vierfach-kieselsaures Natron fällt das salzsaure Zinnoxyd, nicht das salzsaure Zinnoxydul. WALCKER.

B. *Fluor-Siliciumzinn.* — Lange Säulen, sehr leicht in Wasser löslich. Beim Abdampfen der Lösung an der Luft wird das Oxydul zu Oxyd und fällt in Verbindung mit Kieselerde nieder. BERZELIUS. Nach BERZELIUS (*Pogg.* 1, 200) hält dieses Salz Einfach-Fluorzinn; nach Dessen Lehrbuch (4, 532) ist es [95] dagegen (nach den im vorliegenden Handb. angenommenen Formeln) = SnF^2,SiF^2.

Zinn und Scheel.

A. *Scheelsaures Zinnoxydul.* — Einfach-scheelsaures Kali schlägt aus salzsaurem Zinnoxydul ein gelbes Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust braun wird und beim Glühen zusammenbackt. Salzsäure nimmt aus dem Pulver das Zinnoxydul auf, welches die ausgeschiedene Scheelsäure in blaues Suboxyd verwandelt. Das Salz löst sich in Kleesäure und Kali, langsam in kochender Phosphorsäure, nicht in Wasser. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 341).

	Geglüht.		ANTHON.		Ungeglüht.		ANTHON.
SnO	67	35,83	35,9	SnO	67	27,8	28
WO^3	120	64,17	64,1	WO^3	120	49,8	50
				6HO	54	22,4	22
SnO,WO^3	187	100,00	100,0	+ 4Aq	241	100,0	100

B. *Dreifach-Schwefelscheel-Einfach-Schwefelzinn.* — SnS, WS^3. — Voluminose braune Flocken. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelscheel-Zweifach-Schwefelzinn.* — SnS^2, WS^3. — Graugelbe Flocken. BERZELIUS.

Zinn und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Zinnoxyd.* — Graues, nicht in Wasser, aber in verdünnter Salzsäure mit blauer, in concentrirter mit grüner und in wässrigem Kali mit brauner Farbe lösliches Pulver, durch Salpetersäure nicht veränderbar. BERZELIUS. — Der blaue Niederschlag, welcher beim Vermischen eines molybdänsauren Alkali's mit salzsaurem Zinnoxydul oder beim Zusammenstellen von Zinn mit Molybdänsäure, Wasser und sehr wenig Salzsäure entsteht, RICHTERS *blauer Karmin*, welcher von BUCHOLZ als molybdänigsaures Zinnoxyd angesehen wurde, ist nach BERZELIUS ein bloſses Gemenge aus molybdänsaurem Zinnoxyd und aus blauem Molybdänoxyd.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelzinn.* — Durch Fällung eines Zinnoxydulsalzes. Schwarzer Niederschlag.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelzinn.* — Durch Fällung eines Oxydsalzes. Der durchscheinende braune Niederschlag wird beim Trocknen braungrau.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelzinn.* — Das salzsaure Zinnoxydul wird mittelst der in Wasser gelösten Kaliumverbindung völlig gefällt. Der dunkelbraune Niederschlag, unter der Flüs-

sigkeit der Luft ausgesetzt, verwandelt sich in E und löst sich daher allmälig mit rother Farbe auf.

E. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelzinn.* — Rother Niederschlag, ein wenig, mit rother Farbe, in Wasser löslich, daher bei der Fällung ein Theil gelöst bleibt. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 287).

[96] ***Vanadsaure*** Alkalien fällen kein Zinnsalz. Das gelbe Gemisch des vanadsauren Ammoniaks mit salzsaurem Zinnoxydul entfärbt sich nach einiger Zeit; das mit salzsaurem Zinnoxyd bleibt gelb. BERZELIUS.

Zinn und Chrom.

A. ***Zinnsaures Chromoxyd?*** — a. Durch lebhaftes Rothglühen des chromsauren Zinnoxyds erhält man eine dunkelviolette Masse, Glasuren rosenroth bis violett färbend. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 19, 127). — b. ***Uebersaures.*** — ***Minerallack***, ***Lacque minérale.*** 50 Th. Zinnoxyd, mit 1 Th. Chromoxyd heftig geglüht, liefern eine aus feinen Krystallen und Glaskügelchen bestehende Masse, von schöner, sehr dauerhafter Lilafarbe. — c. ***Uebersaures, zinnsauren Kalk haltend.*** — ***Pink-colour.*** 100 Th. Zinnoxyd werden mit 34 Th. Kreide und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Th. Chromoxyd oder 3 bis 4 Th. chromsauren Kali (etwa auch unter Zusatz von 1 Th. Kieselerde und 1 Alaunerde) einige Stunden stark rothgeglüht. Die schmutzigrothe Masse wird durch Waschen mit Salzsäure-haltigem Wasser schön rosenroth. Sie ist in stärkerer Salzsäure löslich, welcher der Minerallack widersteht; sie dient als rothe Farbe auf Fayance. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 61, 433). — d. ***Gewässertes?*** — Einfach-chromsaures Kali fällt aus salzsaurem Zinnoxydul ein grünes Gemisch von Chromoxyd und Zinnoxyd. GROUVELLE.

B. *Chromsaures Zinnoxydul.* — Fügt man salzsaures Zinnoxydul unter Umrühren zu überschüssigem chromsauren Kali, so fällt chromsaures Zinnoxydul in gelben käsartigen Flocken nieder. BERZELIUS. Setzt man umgekehrt zu überschüssigem salzsauren Zinnoxydul unter fleifsigem Schütteln nach und nach verdünntes chromsaures Kali, so entsteht ein grünweifser Niederschlag, wohl von zinnsaurem Chromoxyd. Hält die Zinnlösung freie Säure, so bleibt alles mit grüner Farbe gelöst.

C. *Chromsaures Zinnoxyd.* — Zweifach-salzsaures Zinnoxyd, keinen weiteren Säureüberschuss haltend, gibt mit chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag färbt sich pomeranzengelb durch freiwerdende Chromsäure. — Der Niederschlag ist nach dem Trocknen braungelb, durchscheinend, und geht beim Glühen in violettes zinnsaures Chromoxyd über. LEYKAUF.

Zinn und Mangan.

Zinnsaures Manganoxydul. — Weifses Pulver, das an der Luft allmälig dunkelbraun wird. BERZELIUS. Nach MOBERG färbt es sich gelb.

Uebermangansaures Kali fällt nicht das salzsaure Zinnoxyd. FROMHERZ.

Zinn und Arsen.

A. *Arsen-Zinn.* — 1. Man rührt Arsenpulver mit schmelzendem Zinn zusammen, wo die Verbindung ohne Feuerentwicklung erfolgt. GEHLEN, A. VOGEL. — 2. Man erhitzt Zinn mit arseniger Säure. GEHLEN. — Weifs, klingend und spröde, wenn das Zinn nicht zu sehr vorwaltet; von blättrigem Gefüge und strengflüssiger, als Zinn. — Verliert das Arsen beim Schmelzen an der Luft. Entwickelt mit Salzsäure Arsenwasserstoffgas. — Beim Auflösen in Salzsäure [97] bleibt eine schwarze

Verbindung des Zinns mit überschüssigem Arsen, welche beim Glühen Arsen verliert, und sich dann wieder in Säuren löst. Eine Legirung, welche überschüssiges Arsen hält, wird nicht von Salzsäure angegriffen. SOUBEIRAN.

B. *Arsenigsaures Zinnoxyd* oder *arsensaures Zinnoxydul?* — 1. Arsensäure gibt mit essigsaurem Zinnoxydul, und arsensaures Kali gibt mit salzsaurem Zinnoxydul einen weifsen, in Wasser unauflöslichen Niederschlag. — 2. Das Zinn löst sich in wässriger Arsensäure, unter Entwicklung von Arsenwasserstoffgas, zu einer gallertartigen Masse auf. SCHEELE.

C. *Dreifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelzinn.* — Durch Fällen des salzsauren Zinnoxyduls mit der gesättigten Lösung von Operment in Hydrothion-Natron. Der dunkelrothbraune Niederschlag schmilzt nicht beim Erhitzen, verliert jedoch einen Theil des Operments, und lässt eine graue, metallische, porose Masse.

D. *Dreifach-Schwefelarsen-Zweifach-Schwefelzinn.* — Der mit salzsaurem Zinnoxyd erhaltene gelbe, schleimige Niederschlag wird bei dem Trocknen pomeranzengelb, von schön gelbem Pulver, und verhält sich beim Erhitzen, wie C. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 147).

E. *Fünffach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelzinn.* — Sowohl das halb- als das drittel-saure Fünffach-Schwefelarsennatrium gibt mit salzsaurem Zinnoxydul einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag.

F. *Fünffach-Schwefelarsen-Zweifach-Schwefelzinn.* — Das halb- und das drittel-saure Natriumsalz erzeugt mit salzsaurem Zinnoxyd einen blassgelben, schleimigen, das Filter verstopfenden, nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 28).

G. Das Zweifach-Chlorzinn vereinigt sich mit Dreifach-Chlorarsen unter Wärmeentwicklung. J. DAVY.

Zinn und Antimon.

A. *Antimon-Zinn.* — Durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wo die Verbindung ohne Feuerentwicklung erfolgt, oder durch Schmelzen des Schwefelantimons mit überschüssigem Zinn, *Regulus Antimonii jovialis.*

a. 12 Th. Zinn auf 1 Antimon. Das zu Gefäfsen angewandte *Pewter.*

b. 10 Th. Zinn auf 1 Antimon. Ganz ductil. CHAUDET.

c. 7 Th. Zinn auf 1 Antimon. Von schönem Klang. KASTNER (*Kastn. Arch.* 19, 424).

d. 3 Th. Zinn auf 1 Antimon. Minder ductil als Zinn, von 7,059 spec. Gew. CHAUDET.

e. 1,5 Th. Zinn auf 1 Antimon. Spröde, minder blättrig, als Antimon. GEHLEN.

[98] f. 1 Th. Zinn auf 1 Antimon. Höchst spröde, leicht zu pulvern, von 6,803 spec. Gewicht. CHAUDET.

Die ductilen Gemische werden durch Zusatz von etwas Blei spröde. Kochende Salzsäure nimmt aus denselben nur dann alles Zinn auf (unter Antimonwasserstoffgasentwicklung?), wenn seine Menge wenigstens die 9fache des Antimons beträgt, und lässt das Antimon als ein schwarzes Pulver zurück. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 3, 376; auch *N. Tr.* 2, 1, 167).

B. *Antimonsaures Zinnoxyd.* — Verdünnt man Salzsäure, in welcher Antimonsäure und Zinnsäure zugleich gelöst sind, mit Wasser,

so fallen beide metallische Säuren vereinigt nieder, und die Flüssigkeit verliert fast allen Metallgehalt. THENARD. — Erhitzt man einerseits Zinn und anderseits Antimon mit überschüssiger Salpetersäure, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln und mischt dann beide Flüssigkeiten, so verwandeln sich die 2 darin enthaltenen weifsen Pulver unter neuer Entwicklung salpetriger Dämpfe in ein gelbes, weil sich das aus dem Antimon gebildete antimonsaure Antimonoxyd [salpetersaure Antimonoxyd] zu Antimonsäure oxydirt, welche sich mit dem Zinnoxydul [Zinnoxyd] vereinigt. LEVOL (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 504; auch *J. pr. Chem.* 24, 253).

C. *Fünffach - Schwefelantimon - Einfach - Schwefelzinn.* — Schlippe's Salz fällt salzsaures Zinnoxydul dunkelbraun. RAMMELSBERG.

Zinn und Tellur.

A. *Tellur-Zinn.* — Tellur schmilzt leicht mit Zinn zusammen.

B. *Zweifach - Schwefeltellur - Einfach - Schwefelzinn.* — Der braune Niederschlag wird beim Trocknen schwarz und verwandelt sich beim Erhitzen in der Retorte unter Verlust von Schwefel in eine graue metallglänzende Masse.

C. *Zweifach - Schwefeltellur - Zweifach - Schwefelzinn.* — Der Niederschlag ist dunkler braun. BERZELIUS.

Zinn und Wismuth.

A. *Wismuth-Zinn.* — Ein Gemisch von 177 Th. (3 At.) Zinn und 213 Th. (1 At.) Wismuth, nach dem Schmelzen abgekühlt, zeigt blofs Einen Erstarrungspunct, indem es sich erst regelmäfsig auf 143° abkühlt, dann längere Zeit diese Temperatur beibehält, bis die beim Erstarren der Legirung freiwerdende Flüssigkeits-Wärme entwichen ist. Alle übrige Gemische zeigen aufserdem noch einen höheren Erstarrungspunct (den man als den Ausscheidungspunct bezeichnen kann), indem zuerst der Ueberschuss des einen oder andern Metalls fest wird [oder, da dieser Punct variirt, eine andere bestimmte Legirung mit Ueberschuss eines der 2 Metalle], und hierauf bei 143° die noch flüssig bleibende Legirung Sn^3Bi. Sn^6Bi zeigt diesen höheren Erstarrungs-, oder den Ausscheidungs-Punct bei 190°, Sn^4Bi bei 160°. Sn^2Bi bei 150°, Sn^4Bi^3 bei 170° und SnBi bei 190°. RUDBERG (*Pogg.* 18, 240).

[99] a. 40 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Ganz ductil, wird durch Zusatz von 1 Th. Blei weniger streckbar. CHAUDET.

b. 25 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Etwas ductil. CHAUDET.

c. 8 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Schmilzt bei 199°. LEWIS.

d. 3 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Pulverisirbar, von mattem grauen Bruche und 7,776 spec. Gew. Tritt an erhitzte Salzsäure alles Zinn nebst wenig Wismuth ab. CHAUDET.

e. 2 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Schmilzt bei 166°. LEWIS.

f. 236 Th. (4 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth: Von 8,085 spec. Gew. REGNAULT.

g. 1 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Ganz spröde, pulverisirbar, von feinkörnigem Bruche und 8,345 spec. Gew. CHAUDET. Schmilzt bei 138°. LEWIS. Dehnt sich beim Erstarren stark aus. MARX. Verhält sich gegen Salzsäure wie d. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 5, 142; auch *N. Tr.* 2, 2, 349).

b. 177 Th. (3 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth: Schmilzt bei 131 bis 137°. DÖBEREINER (*Kastn. Arch.* 3, 90).

i. 118 Th. (2 At.) Zinn auf 213 (1 At.) Wismuth: Von 8,759 spec. Gew. REGNAULT.

B. *Antimon-Wismuth-Zinn.* — 236 Th. (4 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth und 129 Th. (1 At.) Antimon: Von 7,883 spec. Gew. bei 20°. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 136).

Zinn und Zink.

A. *Zinn-Zink.* — Beide Metalle lassen sich leicht zusammenschmelzen; das Gemisch ist härter, als Zinn und Zink, und weniger streckbar, als Zinn. — Sn^6Zn zeigt nur einen Erstarrungspunct bei 204°. vgl. das bei Wismuthzinn Gesagte. Die übrigen Gemische zeigen aufserdem noch einen, je nach der Natur des Gemisches veränderlichen höheren. RUDBERG.

	$Sn^{12}Zn$	Sn^6Zn	Sn^4Zn	Sn^3Zn	Sn^2Zn	$SnZn$
Beweglicher Punct	210°	. . .	230°	250°	280°	320°
Fixer Punct	204°	204°	204°	204°	204°	204°

B. *Zinnsaures Zinkoxyd.* — Zinnsaures Kali gibt mit Zinksalzen einen weifsen Niederschlag = $ZnO,SnO^2 + 2$ Aq. MOBERG.

Fernere Verbindungen des Zinns.

Mit Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Iridium. Da das Zinn diese Metalle spröde macht, hiefs es *Diabolus metallorum*.

---

[100] DREIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

BLEI.

BUCHOLZ. Bleioxyd und Salze desselben. *A. Gehl.* 5, 253.
THOMSON. Bleioxyde. *A. Gehl.* 4, 92.
BERZELIUS. *Gilb.* 40, 166 u. 186; 46, 131. — Ferner *Schw.* 7, 71.
WINKELBLECH. Bleioxyde. *Ann. Pharm.* 21, 21; auch *J. pr. Chem.* 10, 227.

Plomb, Plumbum, Saturnus.

Geschichte. Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Als Metall?; als Bleihyperoxydul; als Bleihyperoxyd; als kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures, selenigsaures, scheelsaures, molybdänsaures, vanadsaures, chromsaures und arsensaures Bleioxyd; als Alaunerde-Bleioxyd; als Chlorblei, zum Theil mit Bleioxyd oder kohlensaurem Bleioxyd verbunden; als Selenblei; als Schwefelblei, theils für sich, theils mit andern Schwefelmetallen vereinigt, wie im Federerz, Zinkenit, Boulangerit, Plagionit, Jamesonit, Geokronit, Nadelerz, Kobellit, Bournonit und Antimonkupferglanz; als Tellurblei, zum Theil mit andern Tellurmetallen vereinigt, wie im Blättertellur und Weifstellur.

Darstellung im Grofsen. 1. Das natürliche kohlensaure Bleioxyd, so wie künstlich erhaltenes Bleioxyd, z. B. Bleiglätte, werden in einem Schacht- oder in einem Flamm-Ofen in Berührung mit Kohle, und oft auch unter Kalkzusatz geschmolzen. — 2. Der Bleiglanz wird entweder a. durch Rösten in Rösthaufen, Röststätten oder Röstöfen von einem Theil des Schwefels befreit, worauf man das aus Blei, Bleioxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und unzersetztem Schwefelblei bestehende Erz in Flamm- oder Schacht-Oefen in Berührung mit Kohle und meist unter Zusatz von Kalk schmelzt, wobei Blei und Schlacken, und dazwischen unzersetztes Schwefelblei, *Bleistein,* erhalten werden, welches letztere wiederholt geröstet und geschmolzen wird. — b. Oder der ungeröstete Bleiglanz wird, in Berührung mit Eisen, Eisenfrisch-Schlacken oder einem Eisenerz, in einem Schachtofen verschmolzen, wo man Blei, Schlacken und bleihaltiges Schwefeleisen erhält, welches letztere geröstet und weiter verschmolzen wird.

Das aus den Bleierzen erhaltene Blei, *Werkblei*, wird, wofern es hinlänglichen Gold- und Silber-Gehalt hat, auf *Treibheerden* oxydirt, wo Gold und Silber zurückbleiben; das so erhaltene Bleioxyd, *Bleiglätte*, liefert bei der Reduction nach (1), dem *Glätte-Frischen*, das *Frischblei.*

Reinigung. 1. Man glüht das durch wiederholte Krystallisation gereinigte salpetersaure Bleioxyd im irdenen Tiegel bis zur Verjagung der Salpetersäure, und reducirt das Oxyd durch Kohle. — 2. Beim Glühen des kleesauren Bleioxyds [101] für sich im verschlossenen Tiegel erhält man kohlenstofffreies Blei. Winkelblech. — 3. Man fällt Bleizuckerlösung durch Schwefelsäure (wobei sich zugleich die Essigsäure gewinnen lässt), und glüht das gut ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd in einem gut verschlossenen Tiegel heftig mit 2 At. Kohle. Berthier. 152 Th. schwefelsaures Bleioxyd mit 12 Kohlenpulver genau gemengt. — Auch kann man 8 Th. schwefelsaures Bleioxyd mit 4 Th. Pottasche und 1 Kohle schwächer glühen; oder nach A. Werner (*J. pr. Chem.* 13, 191) 16 Th. schwefelsaures Bleioxyd mit 9 Th. Chilisalpeter, 4 Harz und 4 Kohlenpulver, bis die Masse nach dem Verpuffen keine Blasen mehr wirft.

Eigenschaften. Krystallisirt in regelmäfsigen Oktaedern. Schon Mongez erhielt beim langsamen Erkalten des Blei's 4seitige Pyramiden; Braunsdorf (*J. pr. Chem.* 1, 120) erhielt deutliche Oktaeder; und Marx (*Schw.* 57, 193) sah, wenn er gröfsere Mengen geschmolzenes Blei zur Hälfte erstarren liefs, und das noch flüssige nach Durchbrechung der Decke abgoss, das Blei in denselben Farrenkraut-artigen Gebilden, worin der Salmiak krystallisirt. — Spec. Gew. 11,3305 Kupffer, 11,352 Brisson, Herapath, 11,358 Morveau, 11,3888 (nach 1 gereinigt) Karsten, 11,445 (möglichst rein) Berzelius. Das spec. Gewicht nimmt nach Morveau, wegen Bildung von Rissen, durch Hämmern eher ab, als zu; nur, wenn das Metall nach keiner Seite ausweichen kann, nimmt sein spec. Gew. von 11,358 auf 11,388 zu. — Das Blei ist weich, sehr zähe, auf Papier schreibend; lässt sich leicht mit dem Messer schneiden, und zu dünnen Platten walzen, aber nicht zu dünnem Draht ausziehen. Durch wiederholtes Umschmelzen an der Luft wird es härter und spröder, weil sich ihm Oxyd beimengt. Coriolis (*Ann. Chim. Phys.* 44, 103). — Es ist bläulichgrau, und stark glänzend. — Es schmilzt bei 262° Biot, bei 282° Newton, bei 312° Morveau, bei 322° Dalton, Crighton, bei 325° Rudberg, bei 334° Kupffer. Es fängt bei heftigem Rothglühen zu dampfen an, und kommt beim Weifsglühen ins Kochen.

Atomgewicht des Blei's 103,56. Berzelius (*Pogg.* 19, 310).

Verbindungen des Blei's.

Blei und Sauerstoff.

A. *Bleisuboxyd?* Pb^2O.

Bleibt beim behutsamen Erhitzen von kleesaurem Bleioxyd in einer Retorte bei abgehaltener Luft. DULONG (*Schw.* 17, 229), BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 264; auch *J. pr. Chem.* 2, 162), PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79, 108; auch *J. pr. Chem.* 25, 486). Man darf die Retorte im Oelbade nur auf 300° erhitzen, so lange sich Gas entwickelt, welches fortwährend 1 Maafs Kohlenoxydgas auf 3 kohlensaures hält; nur, wenn man zuletzt, um die Zersetzung zu beendigen, etwas stärker erhitzt, nimmt das Verhältniss des kohlensauren Gases etwas zu. PELOUZE. Erst nach völligem Erkalten wird das Suboxyd herausgenommen. — Es ist ein bald mattes, bald sammetartig glänzendes schwarzes Pulver. PELOUZE. Dasselbe hält kein metallisches Blei, denn Quecksilber entzieht ihm dieses nicht weder trocken, noch unter Wasser. BOUSSINGAULT, PELOUZE. Auch hält es kein gelbes Bleioxyd, denn die wässrige Lösung des gemeinen Zuckers nimmt beim Kochen mit dem Suboxyd kein Bleioxyd auf. PELOUZE. Erhitzt man aber das Suboxyd bei [102] abgehaltener Luft bis zum dunklen Glühen, so zerfällt es in ein grünlichgelbes Gemenge von Blei und gelbem Oxyd. BOUSSINGAULT, PELOUZE. Quecksilber zieht jetzt Blei aus, und kochende Zuckerlösung oder verdünnte Essigsäure lassen das Blei alz ein Netz, welches, zwischen den Fingern zusammengedrückt, eine metallglänzende, dichte Masse bildet. PELOUZE. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt zu 103,6 Proc. BOUSSINGAULT, zu 103,6 bis 103,7 PELOUZE gelbem Oxyd. Verdünnte Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure, sowie wässrige Alkalien, zersetzen das Suboxyd in gelbes Oxyd, mit dem sie sich vereinigen, und in sehr vertheiltes Blei. BOUSSINGAULT, PELOUZE. Eben so wirkt eine kalte Lösung des einfach-salpetersauren Bleioxyds; eine erhitzte dagegen nimmt das ganze Suboxyd auf unter Bildung von basisch salpetrigsaurem Bleioxyd. PELOUZE. — Das Suboxyd, mit Wasser befeuchtet, nimmt aus der Luft den Sauerstoff rasch und unter Wärmeentwicklung auf, weifses Bleioxydhydrat bildend. BOUSSINGAULT, PELOUZE. (Ein Gemenge von feinvertheiltem Blei und Bleiglätte thut dieses nicht. PELOUZE.) — WINKELBLECH erhielt beim Erhitzen des kleesauren Bleioxyds ein grauschwarzes Pulver, welches höchstens 1 Proc. Sauerstoff hielt, und welchem Quecksilber Blei entzog, also ein Gemenge von Blei und wenig gelbem Oxyd. PELOUZE leitet dieses abweichende Ergebniss von der zu starken Hitze ab, welche WINKELBLECH auf das kleesaure Bleioxyd wirken liefs. — Die graue Haut, mit welcher sich an der Luft nicht bis zum Schmelzen erhitztes Blei überzieht, betrachtet BERZELIUS ebenfalls als Suboxyd.

Berechnung nach BOUSSINGAULT und PELOUZE.

2Pb	208	96,29
O	8	3,71
Pb^2O	216	100,00

B. *Bleioxyd.* PbO.

Gelbes Bleioxyd, Bleigelb, Massicot, Protoxyde de Plomb.

Bildung. 1. Blei, an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, verbrennt mit weifsem Lichte zu diesem Oxyd; *Bleiblumen, Flores Plumbi.* — Das aus fein krystallischem Bleioxyd bei gelinder Wärme durch Wasserstoffgas in zarten Metallflimmern reducirte Blei, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändert, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt unter schwachem Glühen zu Oxyd. WINKELBLECH. — Das Blei, an der Luft geschmolzen, überzieht sich mit einer grauen Haut, und verwandelt sich bei beständiger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in die *Bleiasche,* ein gelbgraues pulvriges Gemenge von metallischem Blei und gelbem

Oxyd, welches beim längeren Erhitzen an der Luft gänzlich in dieses übergeht. — 2. Bei gewöhnlicher Temperatur behält das Blei an trockner Luft seinen Glanz; an feuchter wird es matt, mit erst gelbbrauner, dann blauer, dann grauer Färbung. v. BONSDORFF (*Pogg.* 41, 305). Unter Wasser bildet das Blei an der Luft Bleioxydhydrat, von welchem sich ein Theil in Wasser löst, und welches durch die Kohlensäure der Luft in gewässertes halb-kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. Bleispäne, mit Wasser und, von der Kohlensäure befreiter, Luft in einer verschlossenen Flasche ruhig hingestellt, bilden Hydrat in weifsen Flocken, und das Wasser sättigt sich mit Bleioxyd. Bei halbstündigem Schütteln der Flasche entsteht kein Hydrat, sondern die Bleispäne zeigen sich mit Suboxyd bedeckt, und dann äufsert lufthaltiges Wasser, selbst bei Gegenwart von Kohlensäure, [103] keine Wirkung mehr. v. BONSDORFF. Wirkt die freie Luft auf Blei und Wasser, so entstehen bald weifse Wolken von Bleioxydhydrat, aus zarten seidenglänzenden Schüppchen bestehend. WETZLAR (*Schw.* 54, 324). Um die Bleiplatte gewundener Platindraht beschleunigt ihre Oxydation. FISCHER (*Kastn. Arch.* 17, 382). Diese weifsen Schuppen sind gewässertes halb-kohlensaures Bleioxyd; man erhält dieses bei beschränktem Luftzutritt und daher langsamer Bildung in seidenglänzenden Blättern. Die schönsten Krystalle erhält man, wenn man in an feuchter Luft grau angelaufenes Blei blanke Stellen schneidet, und es unter Wasser legt; an diesen Stellen entsteht eine seidenglänzende Vegetation, und bei Entfernung derselben zeigen sie sich angefressen mit krystallischen Zeichnungen (*moiré*). BONSDORFF. — In Wasser, welches eine Spur von schwefelsaurem Kali, Salpeter oder Kochsalz gelöst hält, bekommt das Blei nur einzelne Flecken, und bei gröfserem Salzgehalt des Wassers läuft es nur wenig an. WETZLAR. Die Oxydation erfolgt in Salzlösungen langsamer als in reinem Wasser, und gibt kein lockeres Pulver, sondern ein sich fest an das Blei legendes Bleisalz. FISCHER. Salpetersaure Salze hindern nur bei grofser Menge die weifse Trübung; von andern Salzen reichen schon kleine Mengen hierzu hin; je reiner daher das Wasser, desto mehr trübt es sich mit Bleispänen an der Luft. BONSDORFF. — 3. Das Blei zersetzt den Wasserdampf in der Weifsglühhitze, und verwandelt sich in Bleioxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 363). In der Rothglühhitze zersetzt es nicht das Wasser, BONSDORFF; auch zersetzt das Blei selbst beim Sieden nicht das mit Schwefelsäure versetzte Wasser; aber mit kochender Salzsäure entwickelt es Wasserstoffgas. — 4. Mit Salpetersäure und erhitztem Vitriolöl liefert es ein Bleioxydsalz.

Darstellung im Grofsen. 1. Das *Massicot* wird erhalten, indem man Blei auf einem flachen Heerde unter beständigem Abziehen der sich bildenden Oxydhaut so lange bis zum sehr schwachen Glühen erhitzt, bis die anfangs erhaltene Bleiasche gröfstentheils in das gelbe Oxyd verwandelt ist, worauf man dasselbe von den noch übrigen metallischen Theilen durch Mahlen und Schlämmen trennt. — 2. Die *Bleiglätte* erhält man gelegentlich beim Abtreiben des Gold und Silber haltenden Werkblei's, wo das erzeugte, meistens mit Kieselerde, Eisenoxyd, Kupfer-Oxyd und -Oxydul, Antimonoxyd und andern Oxyden verunreinigte Bleioxyd wegen der hohen Temperatur zum Schmelzen kommt, und zu einer schuppigen, glänzenden, bald mehr gelblichen, *Silberglätte, Argyritis*, bald mehr röthlichen, *Goldglätte*, *Chrysitis*, Masse erstarrt. — [Den Unterschied zwischen gelber und rother Glätte sucht LEBLANC (*N. J. Pharm.* 8. Sept. 1845) in einer Verschiedenheit der mechanischen Structur und nicht in der chemischen Zusammensetzung, da beide Abänderungen nach Belieben durch geeignetes Reguliren der Temperatur und der Abkühlung dargestellt werden können; die rothe Abänderung ist specifisch leichter als die gelbe und wird am reichlichsten bei langsamer Abkühlung erhalten. W.] — Durch Digestion der geschlämmten Bleiglätte mit wässrigem kohlensauren Ammoniak lässt sich ihr alles Kupferoxyd entziehen. BISCHOF (*Schw.* 64, 65). — Das Anti-

monoxyd bleibt beim Auflösen der Glätte in kochender Salpetersäure zurück, und lässt sich dann in Salzsäure lösen. ANTHON (*Répert.* 58, 387).

Darstellung im Kleinen. Durch gelindes Glühen des reinen, krystallisirten salpetersauren Bleioxyds, oder des ganz reinen Bleiweifses, oder des kleesauren Bleioxyds, bei Luftzutritt.

Eigenschaften. Das Bleioxyd scheint dimorph und amorph zu sein. Es sind blassgelbe rhombische Oktaeder zu unterscheiden (oder Dodekaeder?), rothe Würfel und ein rothes amorphes Pulver. — Das Bleioxyd lässt sich nach folgenden Weisen krystallisch erhalten: 1. Durch ruhiges Abkühlen [104] nach dem Schmelzen. Die rascher abgekühlte Bleiglätte gesteht zu einer aus Krystallschuppen bestehenden Masse; aber der auf dem Treibheerde bleibende Theil krystallisirt zuweilen in gelben, durchsichtigen, 6seitigen Tafeln, MARX; in rhombischen Oktaedern mit einem deutlichen Blätterdurchgang, MITSCHERLICH; in Rhombendodekaedern mit, wegen der krummen Fläche, ungenauen Winkeln, GAULTIER DE CLAUBRY u. BEUDANT (*Ann. Chim. Phys.* 33, 443). — Bleiweifs, auf Kupferblech, oder einer andern nicht reducirenden Unterlage durch die Löthrohrspitze geschmolzen, krystallisirt beim Erkalten schuppig, doch schiefst meistens aus dem Innern eine ½ Linie lange Masse hervor, bald eine 3seitige Pyramide, bald ein fast vollständiges Rhomboidaldodekaeder darstellend, in der Hitze hyacinthroth, dann schwefelgelb und durchscheinend, nach völligem Erkalten undurchsichtig und matt. Dieses Umschmelzen und Krystallisiren lässt sich oftmals wiederholen. MARX (*J. pr. Chem.* 3, 217). — 2. Durch Schmelzen mit Kalihydrat. Schmelzt man 1 Th. Bleioxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat im Silbertiegel bei anfangender Glühhitze kürzere Zeit, und zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus, so bleibt das Bleioxyd in Würfeln und quadratischen Tafeln. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105). — 3. Durch Behandlung von Bleioxyd mit Kali- oder Natron-Lauge. — Aus der heifs gesättigten und den Winter hindurch in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassenen Lösung des Bleioxyds in Natronlauge krystallisirt Bleioxyd in kleinen, weifsen, durchscheinenden Rhombendodekaedern. HOUTON-LABILLARDIÈRE (*J. Pharm.* 3, 335). Die Krystalle sind Rhombenoktaeder, mit denselben Winkeln, wie die beim Schmelzen erhaltenen. MITSCHERLICH. Sättigt man kochende concentrirte Kalilauge mit Bleioxyd, so liefert sie beim Erkalten gelbe Schuppen, denen der Bleiglätte ähnlich; ist die Lauge weniger mit Bleioxyd gesättigt, oder hat sie den Ueberschuss desselben in Schuppen abgesetzt, so entstehen erst nach völligem Abkühlen rothe Schuppen, völlig in verdünnter Essigsäure löslich, also frei von Mennige; erhitzt man sie jedoch, so werden sie beim Erkalten gelb. Daher gibt es auch manche rothe Glätte, welche ganz frei von Mennige und Kupferoxydul ist. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 451). — Kochende Natronlauge, von 40 bis 41° B., mit Bleioxydhydrat gesättigt, liefert beim Erkalten rosenrothe Würfel von Bleioxyd. Dieselben geben ein pomeranzengelbes Pulver, dem der Bleiglätte ähnlich; sie werden bei ungefähr 400° schwarz, nehmen an Volum zu, verknistern unter Verlust von 0,1 Proc. Wasser, und färben sich, unter Beibehaltung ihrer Gestalt, bei dunkelm Glühen schwefelgelb. Im noch rothen Zustande lösen sie sich sehr schwer in verdünnter oder concentrirter Salpetersäure. CALVERT. — Kocht man Bleioxydhydrat mit weniger wässrigem Alkali, als zur Lösung nöthig ist, so verwandelt sich der ungelöst bleibende Theil in wasserfreies krystallisches Oxyd; die erhaltene Lösung liefert beim Abdampfen andere Krystalle des wasserfreien Oxyds, von ersteren durch leichtere Löslichkeit in, selbst verdünnten, Alkalien unterschieden. FREMY (*N. J. Pharm.* 3, 30). — 4. Durch Fällen eines Bleisalzes mit überschüssigem Alkali. Bleizuckerlösung, mit überschüssigem Ammoniak gemischt, liefert im Sonnenlicht nach einigen Tagen olivengrüne, sehr harte Krystalle von wasserfreiem Oxyd. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 19, 339). BEHRENS (*N. J. Pharm.* 4, 18) übersättigt die Bleizuckerlösung mit so viel Ammoniak, dass sich der Niederschlag wieder löst, filtrirt vom etwa entstandenen kohlensauren Bleioxyd ab, und lässt auf das Filtrat in einer verschlossenen Flasche das Sonnenlicht wirken. Nach einigen Stunden entstehen

durchsichtige Krystalle, anfangs farblos, dann gelblich und gelbgrau. Ihr Pulver ist weifs, wird aber bei längerem Reiben dunkelbraunroth. — 4 Maafs bei 30° gesättigte wässrige Bleizuckerlösung, mit 100 Maafs kochendem Wasser, dann mit 45 Maafs wässrigem Ammoniak gemischt, setzt in $^1/_2$ Minute viele sehr zarte, gelbweifse, silberglänzende, zu Büscheln vereinigte rhomboidale Blättchen ab, von den [105] zugleich niederfallenden schwerern Krystallkörnern von Oxydhydrat durch Schlämmen zu trennen, mit ausgekochtem Wasser zu waschen und im Vacuum zu trocknen. Dieselben verlieren beim Glühen kein Wasser, oder nur eine Spur unter Verknistern, und bleiben durchsichtig. Man erhält sie ohne Beimengung von Hydrat, wenn man 100 Maafs gesättigte Lösung von drittel-essigsaurem Bleioxyd mit 50 Maafs Wasser zum Kochen erhitzt, hierzu ein Gemisch von 50 Maafs Wasser, welches 80° hat, und 8 M. wässrigem Ammoniak fügt, und das Gemenge im Wasserbade erhitzt. In 1 Minute scheiden sich die Krystalle des Oxyds ab, frei von Hydrat, welches wegen der höheren Temperatur nicht entsteht. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 51; auch *J. pr. Chem.* 13, 485). — Mischt man kochend die Lösungen von 1 At. Bleizucker und $1^1/_2$ At. Kali in der 10fachen Wassermenge, so erhält man das Oxyd in zarten, metallglänzenden, rothgelben Flimmern. WINKELBLECH. — Wenn man zu starkem Kalkwasser, auf 88° erhitzt, unter Schütteln so lange Bleizuckerlösung tröpfelt, bis sich Krystallschuppen zeigen, und dann nur noch etwas mehr, so vermehren sich die Schuppen beim Erkalten rasch; nach dem Trocknen sind sie gelbweifs, silberglänzend, wie Talk anzufühlen, röthen sich zwar beim Glühen, ohne Gewichtsverlust, zeigen aber nach dem Erkalten die vorige Farbe, Form und Glanz. BRENDECKE (*Repert.* 55, 318). — 5. Durch Zusammenstellen von Blei mit Wasser und Luft. Auf dem Boden eines mit Wasser gefüllten Bleigefäfses bilden sich zuerst weifse Flocken von gewässertem halb-kohlensauren Bleioxyd, dann glänzende graue Krystalle von wasserfreiem Oxyd, theils schuppig, dem Glimmer ähnlich, theils in Rhombendodekaedern, mit Würfelflächen. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig und orange, ohne an Glanz und an Gewicht zu verlieren. YORKE (*Phil. Mag. J.* 5, 82).

Im amorphen Zustande erhält man das Bleioxyd, wenn man Bleioxydhydrat in schmelzendes Natronhydrat trägt, und nach dem Erkalten mit Wasser wäscht. Mennigrothe Masse, ein rothgelbes Pulver liefernd; färbt sich zwischen 300 und 400° braunroth und behält diese Farbe beim Erkalten; aber nach dem Erhitzen über 400° wird es beim Erkalten schwefelgelb. Es unterscheidet sich vom krystallisirten rothen Oxyd durch seine sehr leichte Löslichkeit in Säuren. CALVERT (*Compt. rend.* 16, 1361).

Gewöhnlich stellt sich das Bleioxyd als ein bald citronen-, bald röthlich-gelbes Pulver dar. Wohl als das Pulver des Oxyds in seinem gelben krystallisirten Zustande zu betrachten. Es färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth. Sein spec. Gew. beträgt 9,2092 KARSTEN, 9,277 HERAPATH; nach dem Schmelzen 9,50 P. BOULLAY. — Das Bleioxyd schmilzt beim Rothglühen und gesteht beim Erkalten zu einer aus Krystallschuppen bestehenden Masse, und zwar nach MARX unter Ausdehnung. Nur bei Gehalt an Kieselerde gesteht das Bleioxyd beim Erkalten zu einem Glase. FUCHS (*Schw.* 67, 429). Eine Spur Kieselerde, zum geschmolzenen Bleioxyd gefügt, macht es glasig. BIEWEND (*J. pr. Chem.* 23, 250). Eben so wirkt das Schmelzen im irdenen Tiegel. Das Glas hat 8,01 spec. Gew., LE ROYER u. DUMAS; es ist durchsichtig und gelb, oder bei Gegenwart von metallischem Blei [oder Suboxyd?] grün. PROUST. Das Bleioxyd verflüchtigt sich in der Weifsglühhitze, nach FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 55, 414) nicht so leicht, wie das metallische Blei. — Das Bleioxyd bläut nach BRENDECKE geröthetes Lackmus.

[106]

			BERTHIER.	DÖBEREINER.	VAUQUELIN.	J. DAVY.
Pb	104	92,857	93,3	93,02	93	92,85
O	8	7,143	6,7	6,98	7	7,15
PbO	112	100,000	100,0	100,00	100	100,00

	Berzelius.	Bucholz.	Trommsdorff.	Proust.	Thomson.	Richter.
PB	92,828	92,59	91,01	91	90,5	88,5
O	7,172	7,41	8,99	9	9,5	11,5
	100,000	100,00	100,00	100	100,0	100,0

(PbO = 1294,5 + 100 = 1394,5. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Durch Kohle (sehr leicht unter Aufschäumen auf der Kohle vor dem Löthrohr), durch Kohlenoxydgas und durch Wasserstoffgas in schwacher Glühhitze zu Metall. Das krystallische Oxyd, durch heifses Fällen von Bleizucker mit Kali erhalten, wird nicht weit über 100° durch Kohlenoxyd- oder Wasserstoff-Gas reducirt. Winkelblech. Das Wasserstoffgas erzeugt zuerst dunkelgraues Suboxyd, dann bei gelindem Glühen Blei. Berzelius. Die Reduction des Bleioxyds bei heftigem Glühen in Tiegeln (*N. Gehl.* 4, 98) ist vom eingedrungenen Kohlenoxydgas abzuleiten. — Durch Kalium und Natrium etwas über dem Schmelzpuncte dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung, zu Metall. Durch Antimon zu Metall. Durch Cyankalium zu cyansaurem Kali und Metall. Liebig. — 2. Durch Erhitzen mit Schwefel in schweflige Säure und ein Gemisch von Bleioxyd und Schwefelblei. — 3. Durch wässriges Chlor in Bleihyperoxyd und in Chlorblei. $2PbO + Cl = PbO^2 + PbCl$. Eben so durch Brom. Löwig. — 4. Bleioxyd, im Ueberschuss mit Schwefelmetallen zusammengeschmolzen, zerstört sie theils unter Bildung von schwefelsaurem Salz, wie bei Baryum, theils unter Verflüchtigung von schwefliger Säure, wie bei den schweren Metallen; entweder vereinigt sich das Metall des Schwefelmetalls mit dem Blei, oder es schmilzt als Oxyd mit einem Theil des Bleioxyds zusammen, während sich reines Blei abscheidet; bei weniger Bleioxyd entsteht neben dem Blei auch Schwefelblei, und es bleibt ein Theil des andern Schwefelmetalls unzersetzt, welches mit dem erzeugten Metalloxyd und mit dem übrigen Bleioxyd zu einer Schlacke oder einem Glase zusammenschmilzt. Berthier. — 1 Th. *Schwefelbaryum* gibt mit 2 bis 4 Bleiglätte ohne Schmelzung eine schwarze Schlacke, aus Baryt und Bleioxyd, die sich durch Essigsäure ausziehen lassen, schwefelsaurem Baryt, Schwefelblei und metallischem Blei bestehend. Bei 30 Th. Glätte wird der Schwefel vollständig oxydirt, und bildet schwefelsauren Baryt. — 1 Th. *Schwefelmangan* mit 4 Glätte entwickelt ohne Schmelzung viel schweflige Säure und gibt eine schwarze Schlacke, deren unterer Theil Blei und Schwefelblei hält. Bei 6 Th. Glätte erfolgt teigartige Erweichung, und Bildung einer braunen, noch viel Schwefelmangan haltenden, Schlacke, unter Ausscheidung von 3,5 Th. sprödem Blei. Bei 20 Th. Glätte erhält man unter leichter Schmelzung ein hyacinthrothes Glas und 6,2 Th. ductiles Blei. Bei 30 Glätte scheiden sich 6,6 Th. Blei ab (also vollständige Oxydation des Schwefelmangans); darüber braunrothes Glas. — *Dreifach-Schwefelarsen* liefert mit Bleiglätte sehr schmelzbare Gemische; aber erst wenn die Glätte das 50 bis 60fache beträgt, wird aller Schwefel als schweflige Säure verflüchtigt. 52 Th. Operment mit 279 Th. Glätte liefert, ohne Ausscheidung von Blei, eine schwarze, metallglänzende Masse von körnigem Bruch. Bei 558 Th. [107] Glätte erhält man unter einer ähnlichen Schlacke 40 Th. ductiles, arsenfreies Blei. Bei 1023 Th. Glätte beträgt das ausgeschiedene Blei 300 Th., und die Schlacke ist dicht, schwarz und glänzend. Bei 1302 Th. Glätte erhält man 360 Th. Blei, nebst einer braunschwarzen durchscheinenden Schlacke. Bei 1673 Th. Glätte: 450 Th. Blei nebst hyacinthrothem Glas. Bei 1960 Th. Glätte: 470 Th. Blei und blass hyacinthrothes Glas. Aber erst bei 3120 Th. Glätte ist die Schlacke der Bleiglätte ähnlich und ganz frei von Schwefelarsen. — *Dreifach-Schwefelantimon* hat grofse Neigung, mit Glätte zusammenzuschmelzen, und erst bei der 25fachen Menge von Glätte wird der Schwefel völlig oxydirt. 1 Th. Schwefelantimon mit 3,8 Th. Glätte liefert 0,2 Th. Blei und eine dichte schwarze, dünnflüssige Schlacke. Bei 6 Glätte: 0,9 Blei nebst gleicher Schlacke. Bei 10 Glätte: 1,6 Blei, mit einer Schlacke, die ganz die Be-

schaffenheit des Bleiabstrichs hat. Bei 140 Glätte: 5 Blei und hyacinthrothes Glas. Bei 250 Glätte: 5,7 Blei und eine der Glätte gleichende Masse. — 1 Th. *Schwefelwismuth* gibt mit 2,56 Th. Glätte eine Legirung von Blei und Wismuth und eine schwarze krystallischkörnige Schlacke. Bei 5,12 Glätte: 2,48 Legirung und eine dunkelgraue körnige Schlacke. Bei 10,24 Glätte: 3,25 Legirung, 24,5 Proc. Wismuth haltend, und eine grüngelbe, der Glätte ähnliche Masse. — 1 Th. *Schwefelzink* (Blende) wird mit 4,65 Th. Glätte teigig und liefert 2,4 sprödes Blei (Spuren von Zink und Schwefel haltend) und eine schwarze metallglänzende Schlacke, welche Schwefelblei hält. Bei 6,97 Glätte: 2,96 sprödes Blei und eine leichtflüssige, schwarze, undurchsichtige Schlacke. Bei 10 Glätte: 4,3 ductiles Blei und eine dunkelgraue Schlacke. Bei 25 Glätte: 6,5 reines Blei und gelbes durchscheinendes Glas. Bei diesem Verhältniss sind Zink und Schwefel völlig oxydirt. — 1 Th. *Zweifach-Schwefelzinn* mit 5 Th. Glätte liefert einen halbductilen Metallklumpen, Schwefelblei, Schwefelzinn und Metalloxyde haltend. Mit 12 Glätte: 3,6 Blei, und ein hyacinthrothes Glas. Mit 20 Glätte: 5,4 Blei und ein ähnliches Glas. Mit 30 bis 50 Glätte: 6 Blei und ein ähnliches Glas. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 244).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *α. Bleioxydhydrat.* — 1. Blankes Blei, der Wirkuug von reinem Wasser und kohlensäurefreier Luft ausgesetzt, bildet weifse Flocken von Hydrat. Bonsdorff. — 2. Man tröpfelt Bleizuckerlösung in überschüssiges Ammoniak, bis der Niederschlag bleibend wird, wäscht aus und trocknet bei gelinder Wärme. Tünnermann (*Kastn. Arch.* 19, 338). Auch dient drittel-essigsaures Bleioxyd. Der Niederschlag ist bei abgehaltener Luft zu waschen und im Vacuum bei 15° zu trocknen. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 66, 49; auch *J. pr. Chem.* 12, 484). — 3. Man mischt 4 Maafs bei 30° mit Bleizucker gesättigtes Wasser mit 100 Maafs kochendem Wasser, und fügt dazu 45 M. wässriges Ammoniak. Neben den Krystallen des wasserfreien Oxyds (III, 102—3) scheiden sich schwerere weifse Krystallkörner des Hydrats ab, durch Schlämmen zu trennen. Payen. — 4. Um gröfsere Krystalle zu erhalten, mischt man bei 25° 100 Maafs mit drittel-essigsaurem Bleioxyd gesättigtes Wasser, durch 60 Maafs ausgekochtes Wasser verdünnt, mit 4 M. Ammoniak, welche durch 60 Maafs ausgekochtes, dann abgekühltes Wasser verdünnt sind, und erhält das Gemisch längere Zeit bei 30°. Die Krystallisation beginnt in 1 Stunde und ist in 24 St. beendigt. Payen. — 5. Man fällt Bleizucker oder ein anderes Bleisalz durch Kali oder Natron. Mitscherlich. Mulder (*J. pr. Chem.* 19, 79) kocht den Niederschlag nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit noch längere Zeit [108] mit Kali, und trocknet bei 100°. — Nach Winkelblech fällt selbst überschüssiges Kali, auch in der Wärme, aus salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd kein Hydrat, sondern ein basisches Salz. — Das Bleioxydhydrat ist ein weifses Pulver. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht (1) aus wasserhellen 4seitigen Säulen, oder, bei der Fällung aus drittel-essigsaurem Bleioxyd, aus Sternchen, durch Vereinigung von 4 Oktaedern gebildet; (2) aus kurzen 4seitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt; (3) aus regelmäfsigen Oktaedern. Payen. Das Hydrat bläut geröthetes Lackmuspapier. Berzelius (*Pogg.* 25, 396). Es behält noch etwas über 100° sein Wasser und seine Farbe. Mitscherlich. Nach Tünnermann färbt es sich unter 100° braungelb. Bei 130° fängt es an sein Wasser zu verlieren, was bei 145° völlig entweicht, ganz frei von Essigsäure, und es bleibt reines Oxyd. Payen (*J. pr. Chem.* 17, 197). Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es entwässert. Böttger.

			Tünnermann.	Mitscherlich.	Payen.	Mulder.
			(2)	(5)	(2—4)	(5)
3PbO	336	97,39	96,07	96,5	97,35	97,31
HO	9	2,61	3,93	3,5	2,65	2,69
3PbO,HO	345	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

[Schaffner (*Ann. Pharm.* 51, 175) erhielt beim Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit Kali ein Oxydhydrat, welches 96,40 Bleioxyd und 3,60 Wasser enthielt nach der Formel 2PbO + HO. W.]

β. *Wässriges Bleioxyd.* — 1. Blankes Blei, mit Wasser und kohlensäurefreier Luft in Berührung, liefert eine Lösung von Bleioxyd, welche Lackmus bläut, Curcuma schwach röthet, durch Hydrothion gebräunt und durch Schwefelsäure und mehrere Salze weifs gefällt wird. — Ausgekochtes Wasser löst bei abgehaltener Luft kein Blei; mit Luft geschütteltes beladet sich schon in 2 Stunden mit Bleioxyd, welches $^1/_{10000}$ bis $^1/_{12000}$ beträgt, röthet dann schwach Curcuma und bläut Lackmus, trübt sich beim Schütteln in einer halb damit gefüllten Flasche, so wie beim Kochen; gibt im galvanischen Strom am —Pol Blei, am +Pol Bleihyperoxyd; gibt mit Hydrothion einen braunschwarzen Niederschlag; trübt sich sogleich mit Kohlensäure (die Trübung verschwindet bei überschüssiger Kohlensäure), Schwefelsäure und saurem schwefelsauren Kali oder Natron, langsamer mit einfach-saurem; trübt sich mit Gyps, Kochsalz und langsam mit Salpeter; gibt mit Iodkalium eine weifse Trübung, welche durch wenig sehr verdünnte Salzsäure gelb wird, mit gelbem Niederschlag; gibt mit chromsaurem Kali erst bei Zusatz von Essigsäure einen gelben Niederschlag. Auch reineres Quellwasser, welches in 2 Pfund nur $1^3/_4$ Gran Salze und keine Kohlensäure hält, durch eine 150 Fufs lange Bleiröhre geleitet, löst so viel Blei auf, dass es sich mit Hydrothion bräunt. Ist ein blanker eiserner Nagel durch eine Bleiplatte getrieben, so bildet sich auf ihr in lufthaltendem Wasser viel weifse krystallische Substanz, das Wasser beladet sich mit Bleioxyd, und der Nagel rostet nahe am Blei gar nicht, und entfernter davon viel weniger, als ein anderer Nagel, für sich in lufthaltendes Wasser gebracht. Ph. Yorke (*Phil. Mag. J.* 5, 82; Ausz. *Pogg.* 33, 110). — Destillirtes Wasser, mit Blei und kohlensäurefreier Luft zusammengestellt, löst $^1/_{70000}$ Bleioxyd auf, reagirt alkalisch und trübt sich an freier Luft durch Bildung von gewässertem halb-kohlensauren Bleioxyd. Bonsdorff (*Pogg.* 41, 306). — Wetzlar fand das mit Blei zusammengestellte lufthaltige Wasser zwar durch Hydrothion sehr schwach fällbar, aber nicht alkalisch. — Kleine Mengen von Kohlensäure, Schwefelsäure und verschiedenen Salzen im Wasser hindern die Lösung von Bleioxyd, [109] oder machen sie viel geringer. — Dieses fand zuerst Morveau. — 1 Maafs Wasser, mit $^2/_3$ M. kohlensaurem Gas beladen, löst nur eine Spur Bleioxyd, als kohlensaures durch Hydrothion erkennbar, und das Blei bleibt ganz blank; nach dem Auskochen wirkt dieses Wasser bei Luftzutritt wieder auflösend. Quellwasser, welches in 10 Pfund 1,21 Gran Chlornatrium und Chlorcalcium hält, nebst 6,4 Gr. kohlensaurem Kalk, in überschüssiger Kohlensäure gelöst, überzieht das Blei mit wenig bräunlichem Oxyd, löst aber kein Blei auf. Yorke. — Wasser, welches schwefelsaures Kali, Kochsalz oder Salpeter hält, mit Blei und Luft in Berührung, nimmt nur eine, durch Hydrothion zu erkennende, Spur von Bleioxyd auf. Wetzlar. — Je reiner ein Quellwasser ist, desto mehr löst es Blei, desto weniger dienen Bleiröhren zu seiner Leitung. Nur wenn das Blei in einem Quellwasser in 24 Stunden nicht anläuft, sind vielleicht Bleiröhren zulässig. Für Wasser, welches weniger als $^1/_{6000}$ Salze hält, passen keine Bleiröhren. Beträgt die Menge der Salze mehr, und sind dieses vorzüglich kohlen- und schwefel-saure, so können Bleiröhren angewandt werden; sind es aber vorzüglich Chlormetalle, so ist selbst $^1/_{4000}$ derselben im Wasser nicht hinreichend, um die Lösung von Blei zu hindern. Christison (*Phil. Mag. J.* 21, 158). — 2. Bleioxyd löst sich in Wasser zu derselben Flüssigkeit. Scheele (*Opusc.* 2, 283) erhielt durch Schütteln von Wasser mit Bleiglätte in

verschlossenen Gefäfsen in einigen Tagen eine durch Kohlensäure und Schwefelsäure fällbare Lösung. — Durch Glühen des salpetersauren Salzes erhaltenes Bleioxyd, mit Wasser geschüttelt, liefert ein Filtrat, welches schwach süfslich-herb schmeckt, Lackmus bläut, und durch Kohlensäure, Schwefelsäure, schwefelsaure Salze, Kochsalz und Salpeter getrübt wird; doch bleibt hierbei noch etwas Bleioxyd gelöst, denn das Filtrat bräunt sich noch mit Hydrothion. Wetzlar (*Schw.* 54, 324).

Die Löslichkeit des reinen Bleioxyds in Wasser läugnen: Tünnermann (*Kastn. Arch.* 19, 338), Brendecke (*Repert.* 53, 155 u. 313), Siebold (*Repert.* 53, 174), Herberger (*Repert.* 55, 55). Das Abweichende der von ihnen erhaltenen Ergebnisse scheint darin zu suchen zu sein, dass sie das mit Blei oder Bleioxyd oder Bleioxydhydrat zusammengestellte Wasser meistens der freien Luft darboten, und dass sie es, zum Theil durch 2- und 4-fache Filter, bei offnem Luftzutritt seihten. Die Kohlensäure der Luft konnte das anfangs gelöste Bleioxyd fällen.

b. Mit Säuren zu *Bleioxydsalzen*. Die Affinität des Oxyds zu den Säuren ist beträchtlich. Die Bleioxydsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, und von grofsem spec. Gewicht. Die in Wasser löslichen schmecken schrumpfend süfs und röthen Lackmus. Sie halten die Glühhitze aus, wenn die Säure nicht sehr flüchtig, oder zersetzbar ist. Sie geben, auf der Kohle vor dem Löthrohre mit kohlensaurem Natron erhitzt, ein Bleikorn. Ihre wässrige Lösung wird in metallischen Dendriten, als *Bleibaum, Arbor Saturni,* gefällt durch Zink, Kadmium, Zinn und langsam durch Eisen. Zink und Kadmium wirken rasch und vollständig. Aus der Lösung des Bleizuckers in Weingeist schlägt jedoch das Zink kein Blei nieder. Zinn hört zu wirken auf, sobald es sich mit Blei überzogen hat; bei Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd fällt hierauf Zinnoxyd mit basisch-salpetersaurem Bleioxyd nieder. Eisen fällt den Bleizucker (auch den Bleiessig, Payen, *Ann. Chim. Phys.* 54, 273), jedoch erst nach einiger Zeit, bei Luftzutritt, und kann dann grofse Bleikrystalle liefern; auf salpetersaures Bleioxyd wirkt Eisen nur unter denselben Umständen, wie auf Zinnoxydulsalze (III, 66). Mangan fällt aus Bleizucker ein braunes Pulver. Fischer (*Gilb.* 72, 289; *Pogg.* 9, 262; 10, 603). — [110] Das Bleioxyd muss in der Lösung des salpetersauren Bleioxyds $^1/_{3000}$ betragen, wenn sich die Reduction durch Zink noch soll wahrnehmen lassen. Harting. Bleizucker, in 100 bis 500 Th. Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wird bei abgehaltener Luft durch Kupfer nicht gefällt, welches in der Siedhitze nur einige Flecken bekommt; aber bei Luftzutritt schlägt sich Blei als schwarzes Pulver nieder. Reinsch (*J. pr. Chem.* 24, 248). — Phosphorwasserstoffgas fällt aus den Bleisalzen langsam braunes Phosphorblei. H. Rose. — Hydrothion schlägt aus ihnen schwarzes Schwefelblei nieder, und färbt sie bei grofser Verdünnung braun. Die Gränze der Bräunung findet statt, wenn 1 Th. salpetersaures Bleioxyd in 100000 Th. Wasser gelöst ist, Pfaff; wenn 1 Th. Blei (als salpetersaures Bleioxyd) in 200000 Th. Wasser gelöst ist, Lassaigne; wenn 1 Th. Bleioxyd (als salpetersaures Bleioxyd) in 350000 Wasser gelöst ist, Harting. — Hält die Lösung des Bleisalzes freie Salzsäure, so ist der Niederschlag roth oder gelb, und bei noch mehr Salzsäure bleibt er aus. Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 200 Th. Wasser, mit 5 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. versetzt, gibt mit Hydrothiongas einen braunen, sich bald schwärzenden Niederschlag; bei 10 Salzsäure sogleich einen rothen Niederschlag, der bald braun, dann schwarz wird; bei 20 Salzsäure allmälig einen kermesinrothen Niederschlag, der seine Farbe behält und aus Schwefelblei und Chlorblei besteht; und bei 30 bis 50 Salzsäure erst nach dem Zufügen von mehr Wasser einen schwachen Niederschlag. Reinsch (*J. pr. Chem.* 13, 130). Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 112 Th. Wasser, mit 14 Salzsäure versetzt, liefert einen gelben Niederschlag. Reinsch (*Repert.* 56, 183). Mit viel Salzsäure vermischtes Hydrothionwasser gibt mit Bleisalzen einen rothen, sich bald schwärzenden Niederschlag. H. Rose. — Mit einem Bleisalze getränktes Papier schwärzt sich nach völligem Trocknen nicht durch Hy-

drothiongas. PARNELL (*J. pr. Chem.* 26, 190). — Auch wässrige Hydrothionalkalien fällen aus Bleisalzen schwarzes Schwefelblei, im Ueberschuss der Hydrothionalkalien nicht löslich. — Schwefelkadmium, so wie gewässertes Schwefel-Mangan, -Eisen, -Kobalt oder -Nickel fällen ebenfalls Schwefelblei. ANTHON. — Hydriod und Iodkalium fällen bei nicht zu grofser Verdünnung pomeranzengelbes Iodblei, in einem grofsen Ueberschuss des Iodkaliums löslich. — Bromkalium fällt die Bleisalze weifs. BALARD. — Salzsäure und ihre Salze fällen nur aus den concentrirteren Bleilösungen Chlorblei, als weifses, in viel Wasser, so wie in Kali lösliches Krystallpulver. 1 Th. salpetersaures Bleioxyd darf höchstens in 100 Th. Wasser gelöst sein, wenn noch Fällung erfolgen soll. PFAFF. — Brom färbt die Bleisalze gelbbraun, und fällt, schon in geringer Menge angewandt, beim Erwärmen gelbbraunes Bleihyperoxyd [mit Bromblei?]. SIMON. — Chlorwasser bewirkt erst bei gröfseren Mengen und beim Erwärmen die Fällung von braunem Bleihyperoxyd; ein wässriges Gemisch von Chlor und Brom bewirkt die Fällung sogleich. SIMON. Chlornatron gibt einen rothgelben Niederschlag von Bleisesquioxyd, welcher beim Erwärmen zu braunem Hyperoxyd wird. WINKELBLECH. — Ammoniak gibt mit Bleioxydsalzen einen weifsen Niederschlag, welcher entweder ein basisches Salz oder Hydrat ist, und sich in überschüssigem Ammoniak nicht löst. — Kali fällt weifses Bleioxydhydrat, im grofsen Ueberschusse des [111] Kali's, besonders beim Erwärmen, löslich. — Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron (das zweifach-saure unter Aufbrausen) fällt weifses kohlensaures Bleioxyd, nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels, aber in Kalilauge löslich. Ist 1 Th. Blei (als salpetersaures Bleioxyd) in 50000 Th. Wasser gelöst, so wird es durch kohlensaures Natron noch schwach milchig; bei 100000 Th. Wasser zeigt sich Opalisiren nach 5, und bei 200000 Wasser nach 10 Minuten. LASSAIGNE. — Phosphorsaures Natron gibt einen weifsen, in Kali löslichen Niederschlag. — Schwefelsäure und ihre Salze fällen weifses, feinpulvriges schwefelsaures Bleioxyd. Dasselbe löst sich nicht in kalten verdünnten Säuren; durch die Schwärzung mit Hydrothionammoniak unterscheidet es sich vom schwefelsauren Baryt. Auch aus der Lösung in überschüssiger verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure wird, wenn man viel Schwefelsäure zufügt, das Bleioxyd vollständig gefällt. WACKENRODER (*Repert.* 46, 225). 1 Th. Bleioxyd (als salpetersaures) in 20000 Wasser gelöst, wird durch überschüssige Schwefelsäure noch eben angezeigt. PFAFF, HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 51); 1 Th. Blei (als salpetersaures) in 25000 Th. Wasser gibt mit schwefelsaurem Natron erst nach 1/4 Stunde Opalisiren. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, 581). — Chromsaures Kali fällt aus Bleisalzen gelbes chromsaures Bleioxyd. Dasselbe löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure; es röthet sich bei der Digestion mit Ammoniak; ein basisches Bleisalz gibt einen gelbrothen Niederschlag. Die Gränze der Reaction zeigt sich bei 1 Th. Bleioxyd, als salpetersaures in 70000 Th. Wasser gelöst HARTING. — Arsensaures Natron fällt weifses arsensaures Bleioxyd. — Kleesäure und kleesaures Alkali fällen weifses kleesaures Bleioxyd. Die Fällung durch kleesaure Alkalien erfolgt bis zu 100000facher Verdünnung. PFAFF. Sie erfolgt durch Kleesäure auch aus Lösungen mit überschüssiger Säure, wenn sie verdünnt sind. WACKENRODER. — Galläpfeltinctur gibt einen strohgelben Niederschlag, und Einfach-Cyaneisenkalium einen weifsen. Bis zu 8000facher Verdünnung. PFAFF. — Bromsaures und chlorsaures Kali, so wie Anderthalb-Cyaneisenkalium, fällen nicht die Bleisalze. — Die nicht in Wasser löslichen Bleisalze lösen sich gröfstentheils in Salpetersäure. Das koh-

lensaure, phosphorsaure und schwefelsaure Bleioxyd löst sich auch in kalter Salmiaklösung. Brett.

c. Mit einigen Salzbasen. Die auf trocknem Wege dargestellten Verbindungen erscheinen bisweilen glasartig. Aus den wässrigen Lösungen der Bleioxyd-Alkalien fällt Zink das Blei metallisch.

d. Mit Chlorblei.

e. Mit Harz, Stärkmehl, Gummi, Zucker und einigen andern nicht sauren organischen Substanzen.

B. *Bleihyperoxydul.* $Pb^3O^4 = 2PbO,PbO^2$.

Rothes Bleioxyd, Mennige, Minium, Deutoxyde de Plomb. — Findet sich natürlich; oft noch in der Form des weifsen Bleispaths, aus welchem es sich bildete. — *Bildung.* 1. Bei längerem dunklen Glühen des Bleioxyds an der Luft. — Auch wenn man Bleispäne, auf Wasser gestreut, lose bedeckt Monate lang hinstellt, entsteht, nach vorausgegangener Bildung von Hydrat, wässrigem Bleioxyd und gewässertem halb-kohlensauren Bleioxyd, Mennige, besonders auf den [112] der Luft ausgesetzten Flächen des Blei's; eben so zeigen sich Zeichnungen mit Blei auf Papier nach 20 Jahren geröthet. v. Bonsdorff.

Darstellung im Grofsen. Man erhält entweder auf dem flachen Heerde des Flammofens, oder in horizontalliegenden Krügen mit weiter, aus den Seitenwandungen des Ofens ragender Mündung, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden lang und länger feingepulpertes Massicot(oder Bleiglätte) in einer höchstens bis zum dunkeln Glühen steigenden Hitze. — Die Bleiglätte ist zu dicht und oxydirt sich sehr unvollkommen; auch das Massicot zeigt sich selbst nach 8 Feuern, je zu 24 Stunden, noch lange nicht vollständig in Mennige verwandelt; das zartere, durch Erhitzen des Bleiweifses erhaltene, Oxyd oxydirt sich viel schneller und vollständiger. — Mennige, aus Massicot durch 1 Feuer von 24 Stunden dargestellt, hält 8,26 Proc. Sauerstoff, entwickelt beim Glühen 1,17 Proc. Sauerstoffgas, hält an wirklicher Mennige 50 Proc., und liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure 17,4 Proc. braunes Bleihyperoxyd; — nach 2 Feuern betragen diese Mengen: 8,30; 1,22; 52,1 und 18,2; — nach 3 Feuern: 8,43; 13,6; 58,1 und 20,3; — nach 4 Feuern: 8,56; 1,50; 64,1 und 22,4; — nach 5 Feuern: 8,61; 1,05; 66,2 und 23,1; — und nach 8 Feuern: 8,79; 1,75; 74,8 und 26,0. — Mennige dagegen, aus Bleiweifs durch 3 Feuer dargestellt, hält 9,24 Proc. Sauerstoff, entwickelt 2,23 Proc. Sauerstoffgas, hält 95,3 wirkliche Mennige, und liefert mit Salpetersäure 33,2 Proc. Hyperoxyd. Wird diese noch in einem Strom von Sauerstoffgas mäfsig erhitzt, so entwickelt sie beim Glühen 2,40 Proc. Sauerstoffgas. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 49, 398).

Um die käufliche Mennige vom beigemengten gelben Bleioxyd zu befreien, digerirt sie Dumas wiederholt mit Bleizuckerlösung; Berzelius und Dalton empfehlen Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Essigsäure, und zwar Phillips auf 100 Th. Mennige höchstens 144 Th. starke Essigsäure, mit viel Wasser verdünnt, indem bei mehr Säure Bildung von braunem Hyperoxyd erfolgt. Diese tritt jedoch nach Dumas bei der Reinigung auch durch die verdünnteste Essigsäure jedesmal ein, noch ehe alles freie Oxyd entzogen ist.

Aufserdem hält die käufliche Mennige alle die fremdartigen Metalloxyde, wie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Silberoxyd, welche das angewandte Massicot oder die Glätte verunreinigten. — Auch ist die Mennige oft mit Eisenoxyd, rothem Bolus und Ziegelmehl verfälscht. Diese Körper bleiben beim Auflösen in warmer verdünnter Salpetersäure, welcher etwas Zucker beigefügt ist, zurück; aus dem Rückstand zieht kochende Salzsäure das Eisenoxyd aus. Beim Glühen einer solchen Mennige bleibt ein Gemenge von gelbem Bleioxyd und den rothen Beimengungen.

Im Kleinen lässt sich die Mennige nach folgenden Weisen erhalten: 1. Beim Erhitzen von 4 Th., durch Erhitzen des Bleiweifses erhaltenem, Bleioxyd mit

1 Th. chlorsaurem Kali und 8 Th. Salpeter (welcher nur zur Flüssigmachung dient, und dadurch chlorsaures Kali erspart) in einem Silber- oder Platin-Tiegel erhält man zuerst Bleihyperoxyd; dieses geht aber bei weiterem Erhitzen bis zum Dunkelrothglühen, unter Abnahme des Aufblähens und unter Verdickung der Masse, in Mennige über. Fängt diese am Rande des Tiegels sich zu zersetzen an, so lässt man die Masse erkalten, und kocht die Mennige mit kalihaltigem Wasser aus. — 2. Man kocht Bleihyperoxyd mit wässrigem Bleioxyd-Kali, oder 1 Th. Hyperoxyd mit 5 salpetersaurem Bleioxyd und so viel wassrigem Kali oder Natron, dass sich das gefällte Bleioxydhydrat wieder löst, bis ein braunrothes Gemeng von Mennige mit wenig Hyperoxyd entstanden ist, und digerirt dieses nach dem Waschen mit verdunnter Kleesäure, welche das Hyperoxyd zerstört, ohne auf die Mennige einzuwirken. [Hier kann sich kleesaures Bleioxyd beimengen.] Auf diese [113] Art wird eine dunkler rothe Mennige erhalten, die aber beim Reiben mit Wasser heller wird, und dieselbe Zusammensetzung hat. Levol (*Ann. Chim. Phys.* 75, 108; auch *J. pr. Chem.* 22, 38).

Scharlachrothes, krystallisch-körniges Pulver, bei jedesmaligem Erhitzen sich erst schöner roth, dann violett färbend. Spec. Gewicht 8,62 Karsten, 8,94 Muschenbroek, 9,082 Herapath.

			Thomson.	Berzelius.	Dumas.	Vauquelin.
3Pb	312	90,7	88	90	90,63	91
4 O	32	9,3	12	10	9,37	9
Pb^3O^4	344	100,0	100	100	100,00	100

Oder:			Oder:		
2PbO	224	65,12	PbO	112	32,56
PbO^2	120	34,88	Pb^2O^3	232	67,44
$2PbO,PbO^2$	344	100,00	PbO,Pb^2O^3	344	100,00

Zersetzungen. 1. Durch stärkere Glühhitze in geschmolzenes gelbes Oxyd und in (2,4 Proc. Dumas) Sauerstoffgas. — 2. Durch viele oxydirbare Körper bei verschiedenen Temperaturen in gelbes Oxyd. Durch wässrige schweflige und Untersalpeter-Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu schwefel- oder salpeter-saurem Oxyd; in der Kälte wirkt die schweflige Säure sehr langsam, beim Erwärmen rasch. Durch salzsaures Zinnoxydul unter einer Temperaturerhöhung von 13° in ein weifses Gemeng von Chlorblei und Zinnoxyd, A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 84); auch durch Kochen mit Zuckerlösung. — 3. Durch erhitztes Vitriolöl in schwefelsaures Oxyd und Sauerstoffgas. — 4. Durch Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, und auch durch schwächere Säuren, wie Essigsäure, in Oxydsalz und Hyperoxyd. Mit wenig concentrirter Essigsäure bildet die Mennige eine weifse Masse, die sich in mehr Säure zu einer farblosen Flüssigkeit löst, aus welcher sich allmälig das Hyperoxyd ausscheidet. Berzelius. Bei der Behandlung käuflicher Mennige mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte erhielt Longchamp (*Ann. Chim. Phys.* 34, 105) 16,66 Proc. Hyperoxyd, und bei 80° 16,2 Proc.; aus in schönen Blättchen krystallisirter Mennige erhielt Houton-Labillardière (*Ann. Chim. Phys.* 35, 96) mit Salpetersäure 25 Proc. Hyperoxyd; Phillips (*Phil. Mag. J.* 3, 125) erhielt beim Erwärmen käuflicher Mennige mit verdünnter Salpetersäure 24,8, und beim Kochen mit mäfsig starker Essigsäure 25,8 Proc. Hyperoxyd; aber die durch verdünnte kalte Essigsäure gereinigte Mennige gab ihm mit Salpetersäure 34 Proc. Die Ergebnisse von Dumas s. (III, 109). Beim Erwärmen der Salpetersäure wird etwas braunes Oxyd zerstört, und zum Theil mit violetter Farbe gelöst. Levol. — 5. Durch wenig Salzsäure in Chlorblei, Hyperoxyd und Wasser, $Pb^3O^4 + 2HCl = 2PbCl + PbO^2 + 2HO$; durch mehr Salzsäure in Chlorblei, Chlorgas und Wasser, $Pb^3O^4 + 4HCl = 3PbCl + Cl + 4HO$. — 6. Durch wässriges Chlor in Chlorblei und Hyperoxyd, $Pb^3O^4 + Cl = PbCl + 2PbO^2$. Eben so durch wässriges Brom. Löwig. — Die Mennige wird nicht zersetzt durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Kleesäure. Levol.

C. *Bleisesquioxyd?* Pb^2O^3.

Chlornatron fällt aus Bleisalzen ein rothgelbes Gemeng von Bleisesquioxyd und Chlorblei, welches sich beim Erwärmen oder längeren [114] Stehen durch Bildung von Hyperoxyd bräunt. Um das Oxyd frei von Chlorblei zu erhalten, übersättigt man salpetersaures Bleioxyd mit Kali, bis zur Wiederauflösung des Niederschlags, und fällt durch Chlornatron; oder man löst den durch etwas überschüssiges Kali aus Bleizucker erhaltenen Niederschlag, nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, in Kalilauge, und versetzt die klare Lösung mit Chlornatron. — Der gelbe Niederschlag liefert beim Auswaschen und Trocknen ein rothgelbes, zartes, nicht krystallisches Pulver. — Dasselbe hält etwas hygroskopisches Wasser fest gebunden, welches beim Trocknen über Vitriolöl erst in der Wärme allmälig entweicht. Es zerfällt beim Glühen in 3,4685 Proc. Sauerstoffgas und 96,5315 Bleioxyd. Es wird durch Klee- und Ameisen-Säure unter Wärmeentwicklung zu Oxyd reducirt. Es zerfällt mit Salpeter-, Schwefel-, Kieselfluss- und Essig-Säure, meist schon ohne Erwärmung, in Oxydsalz und Hyperoxyd. Es löst sich in kalter Salzsäure zu einer gelben Flussigkeit, aus welcher es Alkalien wieder fällen, welche jedoch in einigen Minuten in Chlorblei und Chlor zerfällt. Winkelblech.

			Winkelblech.
2Pb	208	89,66	89,64
3O	24	10,34	10,36
Pb^2O^3	232	100,00	100,00

D. *Bleihyperoxyd.*

Braunes Bleioxyd, *Trioxyde de Plomb.* — Von Kurella und Scheele entdeckt. — Kommt natürlich vor als *Schwerbleierz.* — *Bildung* und *Darstellung.* 1. Gelöste Bleisalze setzen an den + Polardraht Hyperoxyd in Krystallschuppen ab. (I, 417.) Der Absatz des Hyperoxyds erfolgt bis zu 12000facher Verdunnung des Bleisalzes. Fischer (*Kastn. Arch.* 16, 219). — 2. Bei der Behandlung von gelbem Bleioxyd mit wässrigem Chlor, Vauquelin, oder wässrigem Brom, oder wässriger unterchloriger Säure, Balard. — 3. Verdünnter Bleiessig, mit wässriger unterchloriger Säure gemischt, setzt sehr fein vertheiltes Hyperoxyd ab. Pelouze. — 4. Beim Erhitzen wässriger Bleisalze mit Chlornatron. Man fügt zu kochender Bleizuckerlösung so lange Chlornatron, als ein Niederschlag entsteht, decanthirt und zieht durch kochende verdünnte Salpetersäure das mit niedergefallene Chlorblei aus. Das so erhaltene Hyperoxyd ist etwas heller, als das gewöhnliche, hat aber dieselbe Zusammensetzung und hält kein Wasser. Winkelblech. — 5. Beim Schmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kali. Göbel (*Schw.* 67, 77), Liebig u. Wöhler (*Pogg.* 24, 172). Man schmelze im Platin- oder Silber-Tiegel 4 Th. Bleioxyd (durch Erhitzen von Bleiweifs erhalten) mit 1 Th. chlorsaurem Kali und 8 Salpeter, bis die Masse gleichförmig schwarz ist, was mit dem Eintritt der vollkommnen Schmelzung zu erfolgen pflegt, wasche den Rückstand gut mit Wasser aus, und behandle ihn noch mit verdünnter Salpetersäure. Mennige, statt Bleioxyd, liefert kein Hyperoxyd. Levol (*Ann. Chim. Phys.* 75, 108). — 6. Bleiglätte, im Platintiegel erhitzt, zerfällt in Hyperoxyd und Platinblei. Chevreul (*Ann. Chim. Phys.* 80, 315; auch *Gilb.* 51, 115). — 7. Beim Behandeln von Mennige mit wässrigem Chlor. Man leitet durch in Wasser vertheilte Mennige unter Schütteln Chlorgas, so lange es verschluckt wird, und befreit das Hyperoxyd durch anhaltendes Auswaschen mit kochendem Wasser vom Chlorblei. — 8. Beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure, welche Bleioxyd auszieht. Nach hinreichendem Kochen mit überschüssiger [115] verdünnter Salpetersäure wird das Hyperoxyd gewaschen. — 9. Beim Schmelzen von Mennige mit Kalihydrat. Becquerel (*Ann. Chim.*

Phys. 51, 104). Ohne Zweifel zieht das Kali Bleioxyd aus. Schon BERTHOLLET (*Statique chim.* 2, 377) bemerkte, dass die Mennige beim Glühen mit Kalihydrat kein Sauerstoffgas entwickelt. ⌈10. Beim Behandeln von Bleioxyd mit übermangansaurem Kali in Gegenwart von überschüssigem Kali. REYNOSO (*Compt. rend.* 32, 646). — 11. Man trägt in eine gesättigte Chlornatriumlösung etwas Chlorblei und leitet Chlorgas in die Flüssigkeit; es entsteht eine gelbe Lösung, welche viel Chlor absorbirt enthält. Aetzende oder kohlensaure Alkalien fällen daraus Bleisuperoxyd. SOBRERO u. SELMI (*N. Ann. Chim. Phys.* 21, 161). L.⌉

Das natürliche Hyperoxyd erscheint in 6seitigen Säulen mit 6seitigen Pyramiden beendigt, von 9,392 bis 9,448 spec. Gew., eisenschwarz, metallisch-demantglänzend, und von braunem Pulver. BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 10, 508). Das künstliche erscheint nach (9) in braunen 6seitigen Tafeln von gelbem Reflex, nach (1) in feinen Krystallschuppen, gewöhnlich als Pulver von schwarzrothbrauner Farbe. Spec. Gew. des künstlichen 8,903 HERAPATH, 8,933 KARSTEN, 9,190 P. BOULLAY.

			PLATTNER. naturl.	BERZELIUS.	THOMSON.	VAUQUELIN.
Pb	104	86,67 . .	86,2	86,51	80	79
2O	16	13,33 . .	13,8	13,49	20	21
PbO^2	120	100,00	100,0	100,00	100	100

Zersetzungen. 1. Durh Licht in Sauerstoffgas und Mennige; dessgl. durch gelindes Erhitzen; durch stärkeres in Sauerstoffgas und geschmolzenes gelbes Oxyd. — 2. Tritt an viele Stoffe Sauerstoff ab, zum Theil unter Feuerentwicklung. Mit $\frac{1}{6}$ Th. Schwefel zusammengerieben, entzündet es denselben mit glänzender Flamme, unter Bildung von Schwefelblei, VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 62, 221); ein Gemenge von 2 Th. Hyperoxyd und 1 Schwefel entzündet sich durch Vitriolöl; enthält das Gemenge zugleich Phosphor, so erfolgt beim Reiben heftige Explosion, GRINDEL (*Schw.* 15, 478). Mit wässriger unterphosphoriger Säure bildet es phosphorigsaures Bleioxyd. WURTZ. In schwefligsaurem Gase wird es bei gewöhnlicher Temperatur rothglühend und verwandelt sich in schwefelsaures Bleioxyd, A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 4, 434); mit wässriger schwefliger Säure verwandelt es sich ebenfalls in schwefelsaures Bleioxyd; in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller. In Untersalpetersäure löst es sich als salpetersaures Bleioxyd. Mit salzsaurem Zinnoxydul zersetzt es sich wie die Mennige. A. VOGEL. In salpetersaurem Quecksilberoxydul löst es sich völlig zu salpetersaurem Quecksilberoxyd und Bleioxyd. LEVOL. — Mit gleichviel krystallisirter Kleesäure zusammengerieben, zersetzt es sich ohne Entzündung in Wasserdampf, kohlensaures Gas und kohlensaures Bleioxyd. Es ergluht beim Zusammenreiben mit $\frac{1}{8}$ Th. Traubensäure, Gerbstoff oder gemeinem Zucker, oder mit $\frac{1}{6}$ Th. Weinsäure, Gallussäure, Krümelzucker oder Mannazucker. BÖTTGER. Auch wird es nach A. VOGEL beim Erhitzen mit Terpenthinöl oder Zuckerlösung zu Bleioxyd. — 3. Durch erhitztes Vitriolöl in Sauerstoffgas und in schwefelsaures Oxyd. — 4. Durch wässrige unterchlorige Säure in Sauerstoffgas (mit wenig Chlorgas) und in Chlorblei. BALARD. — 5. Durch wässriges Hydriod, Hydrobrom, Hydrochlor oder Hydrocyan in Wasser, Iod-, Brom-, Chlor- oder Cyan-Blei und freies Iod, Brom, Chlor oder Cyan. z. B. $PbO^2 + 2HCl = PbCl + 2HO + Cl$.

Verbindungen. Das Hyperoxyd geht mit mehreren Salzbasen Verbindugen ein, in welchen es eine Säure vertritt, und die man daher *bleisaure Salze*, *Plombates*, nennen kann. Die Verbindungen werden durch Glühen des Hyperoxyds mit [116] Salzbasen dargestellt. s. *blei-*

saures Kali. Demgemäfs ist die Mennige bleisaures Bleioxyd. FREMY (*Compt. rend.* 15, 1109; auch *N. J. Pharm.* 3, 30).

Blei und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Blei?* — a. Durch Glühen des wein- oder essig-sauren Bleioxyds bei abgehaltener Luft erhält man eine kohlige Substanz, die sich an der Luft entzündet und Bleioxyd lässt. PROUST. — b. Cyanblei oder ein feines Gemenge von Kohle und Bleioxyd gibt beim Glühen ein schwarzes Pulver, welches erst beim Erhitzen an der Luft verbrennt, wobei sich Bleikügelchen ausscheiden. BERZELIUS. — c. Blei, mit Kohle geglüht, verflüchtigt sich und sublimirt sich als Kohlenblei in schwarzen metallglänzenden Flimmern. JOHN (*Berl. Jahrb.* 1820, 320).

B. *Kohlensaures Bleioxyd.* — Bleiglätte zieht an der Luft langsam Kohlensäure an. — a. *Halb.* — Bildet sich in gewässertem Zustande bei längerem Aussetzen des unter Wasser befindlichen Blei's an die freie Luft. DELAVILLE (*N. Gehl.* 2, 682), BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 54, 146), YORKE (*Phil. Mag. J.* 5, 82), BONSDORFF (*Pogg.* 40, 207). — Lässt man ein Bleistück an feuchter Luft anlaufen, schabt eine Stelle blank, und übergiefst es mit einer 6 Zoll hohen Wasserschicht, so setzt sich das Salz an der blanken Stelle als eine aus Krystallschuppen bestehende Vegetation ab. Auch kann man Bleioxyd unter Wasser längere Zeit der Luft darbieten; es schwillt auf und zerfällt zu, leicht vom übrigen Oxyd abzuschlämmenden, Flocken. BONSDORFF (*Pogg.* 40, 207). Blei unter Wasser, welches $^1/_{300}$ Th. Kali gelöst hält, bedeckt sich mit einer Rinde von kohlensaurem Bleioxyd. A. VOGEL. — Fein granulirtes Blei, an der Luft mit wässrigem kohlensauren Kali in beständiger Bewegung erhalten, bildet kohlensaures Bleioxyd, von Zeit zu Zeit abzuschlämmen. PRECHTL (*J. pr. Chem.* 2, 164). Wahrscheinlich ist das so erhaltene Salz halbsaures und kein Bleiweifs. — Das durch Bewegen von verkleinertem Blei mit Wasser an der Luft von GANNAL und VERSEPUY (*Compt. rend.* 16, 1327) dargestellte sogen. Bleiweifs möchte ebenfalls dieses Salz sein. — Das halb-saure Salz hat, als Farbe gebraucht, nicht die deckende Kraft des Bleiweifses. BONSDORFF. Längere Zeit der Luft dargeboten, wird es mit Säuren stärker brausend. Wasser löst davon nur eine Spur auf. YORKE.

			BONSDORFF.	YORKE.
2PbO	224	87,85	86,51	89,00
CO^2	22	8,62	9,93	7,66
HO	9	3,53	3,55	2,83
$2PbO,CO^2 + Aq$	255	100,00	99,99	99,49

b. *Zweidrittel.* — Bildet in gewässertem Zustande das meiste Bleiweifs. Wird durch Kohlensäure aus dem essigsauren Bleioxyd niedergeschlagen. — 1. *Neuere Bereitungsweise.* Man leitet durch Bleiessig (basisch-essigsaures Bleioxyd) kohlensaures Gas, welches der Essigsäure einen Theil des Bleioxyds entzieht und damit als Bleiweifs niederfällt. Hierzu dient auch das durch Verbrennen der Kohle in einem Strom von Luft erzeugte, oder das, wie bei Brohl, aus dem Gebirge strömende kohlensaure Gas. — Leitet man durch Bleiessig kohlensaures Gas in 5 Antheilen, [117] bis die Flüssigkeit neutral ist, so ist jeder der 5 Niederschläge $2(PbO,CO^2)+PbO,HO$. HOCHSTETTER. — a. *Französische Methode.* Von THENARD vorgeschlagen, von BOARD ausgeführt. Man sättigt destillirten Essig oder eine Bleizuckerlösung mit Bleiglätte, leitet kohlensaures Gas hindurch, sättigt die vom gefällten Bleiweifs abgegossene Flussigkeit wieder mit Bleiglätte und leitet wieder kohlensaures Gas hindurch u. s. f. — b. *Englische Methode.* Von BENSON eingeführt. Man rührt

100 Th. feingemahlene Bleiglätte mit der wässrigen Lösung von 1 Th. Bleizucker zu einem Teig an, und bringt diesen in einem eigenthümlich eingerichteten hölzernen Behälter, unter beständiger Bewegung mit gereiften Walzen, mit kohlensaurem Gas in Berührung, welches durch Verbrennung von Kooken erzeugt, und, um abgekühlt zu werden, durch unter Wasser befindliche Röhren geleitet wird. Wenn der Teig in einigen Tagen keine Kohlensäure mehr verschluckt, wird er mit mehr Wasser zwischen Mühlsteinen gemahlen und mit Wasser geschlämmt. Im Wasser lösen sich essigsaures Kupfer- und Eisen-Oxyd. Vergl. SCHUBARTH (*J. pr. Chem.* 24, 328). Da das Bleioxyd für sich die Kohlensäure sehr langsam verschluckt [und nur halb-kohlensaures Bleioxyd damit bildet], so müssen die 100 Th. Bleioxyd sich nach und nach in dem 1 Th. Bleizucker zu Bleiessig gelöst, und hieraus wieder durch Aufnahme von Kohlensäure abgeschieden haben. PELOUZE.

2. *Aeltere Bereitungsweise.* Man setzt Bleiplatten den Dämpfen von Essigsäure und zugleich einer Luft aus, die mit Kohlensäure beladen ist. Die prädisponirende Affinität der Essigsäure zum Bleioxyd bewirkt dessen Bildung auf Kosten der Luft, die Kohlensäure schlägt aus dem basisch-essigsauren Bleioxyd einen Theil des Oxyds als Bleiweifs nieder; die des gröfseren Theils ihres Oxyds beraubte Essigsäure wirkt auf frische Mengen des Blei's u. s. w. Dass hierbei nicht die Essigsäure durch eine etwaige Zersetzung die Kohlensäure liefert, sondern diese erst hinzutreten muss, und dass der Sauerstoff der Luft zur Oxydation des Blei's nöthig ist, ergibt sich aus Folgendem: Blei, in kohlensäurefreier Luft den Dämpfen verdünnter Essigsäure dargeboten, liefert blofs essigsaures Bleioxyd. HOCHSTETTER. Eine Bleiplatte, in einer mit Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas gefüllten Flasche aufgehängt, auf deren Boden sich Essig befindet, erzeugt eine Menge Bleiweifs, dessen Gehalt an Sauerstoff und Kohlensäure dem verschwundenen Sauerstoffgas und kohlensauren Gas entspricht; die Essigsäure findet sich aber fast vollständig wieder. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79, 112; auch *J. pr. Chem.* 25, 486). Mit Essigsäure befeuchtetes Blei, bei 30 bis 40° luftfreiem kohlensauren Gas dargeboten, verändert sich in 24 Stunden nicht; bei Luftzutritt bedeckt es sich in 6 Stunden mit Bleiweifs. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 26, 338). — Man wendet bei der holländischen Methode schwachen Bieressig an, welcher nur 1½ Proc. Essigsäure hält, und im gebildeten Bleiweifs findet sich noch viel Essigsäure; also kann sie nicht die grofse Menge von Kohlensäure, die im erzeugten Bleiweifs enthalten ist, liefern. — Ameisensäure statt Essigsäure liefert kein Bleiweifs, weil sie mit dem Bleioxyd kein basisches, durch Kohlensäure zersetzbares Salz bildet. PELOUZE. — a. *Holländsiche Methode:* Irdene, inwendig glasirte Töpfe, 8 Zoll hoch, oben etwas weiter als unten, zu ¼ mit Bieressig gefüllt, haben im ersten Drittel ihrer Höhe 3 hervorragende Spitzen, worauf ein Querholz zu liegen kommt; auf dieses setzt man senkrecht, in weitläufigen Spiralen aufgewundene, Bleiplatten, worauf man mit einer Bleiplatte zudeckt. Die Töpfe werden unter einem Schoppen über Pferdemist in Reihen nebeneinander gestellt, mit Brettern, dann mit Mist bedeckt, auf welche neue Reihen von Töpfen kommen, u. s. f. bis 6 Reihen übereinander stehen. Der Mist entwickelt bei seiner langsamen Zersetzung Wärme, welche das Verdunsten des Essigs bewirkt, und Kohlensäure; welche aus der Essigsäure das Bleioxyd niederschlägt. Luftzug ist hierbei nothwendig. Nach 4—5 Wochen ist der gröfste Theil des Blei's oder alles, [118] von aufsen nach innen, in Bleiweifs verwandelt, welches man losbricht, nass zu einem Schlamme vermahlt, durch Waschen vom essigsauren Bleioxyd befreit, und in kleinen runden abgestumpft kegelförmigen Töpfen trocknet. Das nicht gewaschene Bleiweifs hält noch viel einfach-essigsaures Bleioxyd, PELOUZE, nach HOCHSTETTER 2 bis 12 Procent. — b. *Deutsche Methode*: In geheitzten Kammern werden in hölzerne Kasten, auf deren Boden sich Essig befindet, Bleiplatten gehängt; oder die Bleiplatten werden in geheitzten Kammern aufgehängt, auf deren Boden sich Lohe und Essig befinden.

Auch wenn man Bleiessig durch einen ganz kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron fällt, ist der Niederschlag $2(PbO,CO^2) + PbO,HO$. HOCHSTETTER.

Das Bleiweifs stellt eine weifse, erdige, dichte und schwere Masse

dar, welche von allen weifsen Farben die stärkste deckende Kraft besitzt. Sowohl das nach der ältern, als das nach der neuern Weise bereitete Bleiweifs, in Wasser vertheilt und unter das Mikroskop gebracht, besteht aus nicht krystallischen, durchsichtigen runden und ovalen Kügelchen, 0,00001 und selten 0,00003 bis 0,00004 Zoll grofs; die der neuern Weise sind etwas gröfser und durchsichtiger, als die der ältern. HOCHSTETTER.

1, a, M ist Bleiweifs nach der neuern französischen Weise, in der Magdeburger Fabrik bereitet. — 1, a, Hoch. nach derselben Weise im Kleinen von HOCHSTETTER dargestellt. — 2, a, Holl. ist Bleiweifs nach der holländischen Weise aus holländischen Fabriken. — 2, a, Hoch. ist Bleiweifs nach der holländischen Weise von HOCHSTETTER selbst bereitet. — 2, b, Kr. ist Kremser Weifs (dasselbe hält etwas blaue Farbe, wahrscheinlich Indig, und gibt daher beim Glühen einige Metallkügelchen. MULDER). — 2, b, Off. ist Bleiweifs von Offenbach. — Engl. ist Bleiweifs aus England (Bereitungsweise nicht angegeben). — Harz. ist Bleiweifs von einer Harzer Fabrik (Bereitungsweise nicht angegeben). Strat. ist Bleiweifs nach einer eigenthümlichen Weise von STRATINGH bereitet, minder reich an Bleioxydhydrat, und daher, mit Mohnöl aufgetragen, im Dunkeln weifs bleibend. — Gesättigt ist holländisches Bleiweifs, in Wasser vertheilt, und längere Zeit einem Strom von kohlensaurem Gas ausgesetzt.

			HOCHSTETTER.			MULDER.	
			1, a, M.	1, a, Hoch.	2, b, Kr.	2, a, Holl.	2, b, Kr.
3PbO	336	86,38	85,87	86,20	86,55	86,59	86,31
$2CO^2$	44	11,31	11,77	11,45	11,27	11,71	11,35
HO	9	2,31	2,14	2,44	2,21	2,11	2,16
	389	100,00	99,78	100,09	100,03	100,41	99,82

	LINK.		HOCHST.		MULDER.	
	2, b, Kr.	2, b, Off.	Harz.	Engl.	2, a, Holl.	Strat.
PbO	. .	. .	86,42	86,16	85,96	86,24
CO^2	11,29	11,28	11,51	11,91	11,93	12,35
HO	2,23	2,21	2,23	1,93	1,93	1,77
			100,16	100,00	99,82	100,36

	BETTE.	MULDER.	HOCHSTETTER.	
	2, b, Kr.	Gesättigt.	2, a, Hoch.	2, b, Kr.
PbO	85,25	84,83	84,21	83,97
CO^2	12,65	15,04	14,73	15,03
HO	. .	0,59	1,01	0,84
		100,46	99,95	99,84

MULDER (*Ann. Pharm.* 33, 242; auch *J. pr. Chem.* 19, 70) trocknete das Bleiweifs vor der Analyse bei 130°, wobei es 0,23 bis 0,34 Proc. hygroskopisches Wasser verlor. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 26, 338) und LINK (*Ann. Pharm.* 46, 232) und wahrscheinlich auch BETTE (*Ann. Pharm.* 33, 251) analysirten bei 100° getrocknetes Bleiweifs. — [119] HOCHSTETTER fand in den von ihm untersuchten Arten von käuflichem Bleiweifs etwas essigsaures Bleioxyd, nur durch kochendes Wasser völlig ausziehbar, welches er als einfach-saures (Bleizucker) betrachtet. Die Menge der Essigsäure betrug bei 1, a, M. 0,56, bei 2, b, Kr. in der obern Reihe 0,52, bei Harz 0,34, und bei 2, b, Kr. in der untern Reihe 0,70 Proc. Essigsäure. — MULDER fand im Bleiweifs von STRATINGH: Bleioxyd 85,74, Kohlensäure 12,22, gebundenes Wasser 1,75, hygroskopisches 0,55 und Essigsäure 0,12 (Ueberschuss 0,38). Bei der in der Tafel gegebenen Analyse ist das hygroskopische Wasser nebst der Essigsäure und so viel Bleioxyd, als sie zur Bildung von Bleizucker aufnimmt, abgerechnet. Aus den übrigen Arten von käuflichem Bleiweifs konnte MULDER durch Kochen mit Kalkmilch keine Essigsäure ausziehen, sondern er erhielt hierbei nur eine Spur von Chlorcalcium, von im Bleiweifs enthaltenem, und wohl durch unreines Wasser erzeugten Chlorblei herrührend. Auch LINK erhielt bei der Destillation von Kremserweifs mit Schwefelsäure keine Spur Essigsäure. Als MULDER das Bleiweifs in

sehr verdünnter kalter Essigsäure löste, blieben beim kolländischen kleine Mengen von Blei, Schwefelblei, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei, beim Kremser Weifs und englischen Bleiweifs kleine Mengen, und bei STRATINGH's Bleiweifs Spuren von schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei zurück. — Die Analysen von PFAFF und BISCHOF s. (*Schw.* 53, 119; *J. pr. Chem.* 7, 172).

Nach den mitgetheilten Analysen lässt sich annehmen, dass das Bleiweifs $= 2(PbO,CO^2) + PbO,HO$ ist, dass sich jedoch demselben, vielleicht bei reichlicherer Einwirkung von Kohlensäure, mehr oder weniger einfach-kohlensaures Bleioxyd $= PbO,CO^2$ beimengen kann, wodurch es an Güte gewinnt. Je weniger es Hydrat hält, desto besser deckt es, und desto weniger leicht bräunt es sich, wie z. B. das von STRATINGH. — Demgemäfs möchte sich reines einfach-kohlensaures Bleioxyd, z. B. durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlensaurem Alkali, am besten zur Farbe eignen.

Das *gemeine Bleiweifs* ist mit viel Schwerspath, Gyps oder Kreide gemengt. Schwerspath und Gyps, so wie etwa vorhandenes schwefelsaures Bleioxyd, bleiben beim Auflösen in verdünnter Salpeter- oder Essig-Säure zurück. Durch Behandlung von kreidehaltendem Bleiweifs mit Salzsäure, Abdampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist erhält man eine Lösung von Chlorcalcium. Auch muss sich reines Bleiweifs völlig in kochender verdünnter Kalilauge lösen; in concentrirtem Kali wird es nach BÖTTGER zu wasserfreiem Bleioxyd.

c. *Einfach.* — Findet sich in der Natur als *Bleispath* oder *Weifsbleierz.* Bisweilen in der Form des Schwefelblei's oder des schwefelsauren Bleioxyds, woraus es sich bildete. — Wird erhalten durch Fällen eines normalen Bleisalzes mit überschüssigem kohlensauren Alkali. BERZELIUS (*Pogg.* 47, 199) fällt salpetersaures Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak; wenn man durch kohlensaures Natron fällt und kocht, so nimmt nach Demselben das kohlensaure Bleioxyd etwas kohlensaures Natron auf. BETTE fällt Bleizucker durch kohlensaures Ammoniak, und MULDER durch kohlensaures Kali. — ⌈Nach LEFORT (*N. J. Pharm.* 15, 26) besteht der durch kohlensaure Alkalien in heifsen Bleilösungen entstehende Niederschlag aus $3PbO,2CO^2,HO$; das einfach-saure Salz entsteht nur in der Kälte. W.⌉ — ⌈Nach ROSE (*Pogg.* 84, 59) entsteht beim Vermischen gleicher Atomgewichte von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Bleioxyd (das letztere in 10 Th. kaltem Wasser gelöst) ein Niederschlag von der Zusammensetzung $7PbO,6CO^2 + 2Aq = 6(PbO,CO^2) + PbHO + Aq$. Beim Trocknen zwischen 100 und 150° verliert er Wasser und nimmt Kohlensäure auf, so dass er sich der Zusammensetzung des normalen Salzes sehr nähert. Werden dieselben Lösungen kochend oder in gröfserer Verdünnung gemischt, so enthält der Niederschlag weniger Kohlensäure und ist $6PbO,5CO^2 + Aq$ oder $5(PbO,CO^2) + PbO,HO$. Werden die verdünnteren Lösungen kochend gemischt, so entsteht $4PbO,3CO^2 + Aq = 3(PbO,CO^2) + PbHO$, welches sich bei 150° in $5PbO,4CO^2 + Aq = 4(PbO,CO^2) + PbHO$ verwandelt; die hierbei aufgenommene Kohlensäure geht bei 200° wieder fort. — Ueberschüssiges kohlensaures Natron fällt aus mäfsig verdünntem salpetersauren Bleioxyd das Salz b.

Einfach-kohlensaures Bleioxyd wird durch Kohlensäuregas in verdünnter Lösung von einfach-essigsaurem Bleioxyd als krystallischer Niederschlag gefällt. ROSE. L.⌉

X-System des natürlichen 2- u. 2-gliedrig; *Fig.* 55, 56 u. a. Gestalten. $u : u^1 = 62° 56'$; $u : t = 122° 28'$; $a : u = 143° 33'$; $i : t = 144° 44'$; spaltbar nach u. HAUY. Spec. Gew. 6,465 MOHS. Härter als Kalkspath. Farblos, durchsichtig, demantglänzend. Verknistert beim Erhitzen. — Das künstliche Salz ist ein weifses Pulver, nach KARSTEN von 6,4277 spec. Gew. — Das kohlensaure Bleioxyd verliert beim Glühen die Kohlensäure; löst sich höchst unbedeutend in reinem Wasser; reichlicher in salmiakhaltendem, besonders beim Erhitzen ⌈nach FRESENIUS löst sich 1 Th. Salz in 50551 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 23450 Th. Wasser, welches wenig essigsaures Ammoniak und aufserdem kohlensaures

und freies Ammoniak enthält, und in etwas weniger Wasser, welches eine große Menge salpetersaures Ammoniak nebst kohlensaurem und freiem Ammoniak enthält. (*Ann. Pharm.* 59, 124); W.] ist mit Chlorblei verbindbar.

[120]			KLAPROTH. natürl.	BERGMANN. natürl.	BERZELIUS. künstl.	BETTE.
PbO	112	83,58	83,67	83,51	83,46	83,49
CO^2	22	16,42	16,33	16,49	16,54	16,00
PbO,CO^2	134	100,00	100,00	100,00	100,00	99,49

	MULDER.	CHEVREUL.	PROUST.
PbO	83,59	83,64	83,85
CO^2	16,34	16,36	16,15
	99,93	100,00	100,00

Die *Bleierde* ist erdiges einfach-kohlensaures Bleioxyd. — Der *Zinkbleispath* hält neben kohlensaurem Bleioxyd 7 Proc. kohlensaures Zinkoxyd. KERSTEN (*Schw.* 65, 365).

d. *Fünfviertel?* — Einfach-salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd, kalt mit anderthalb-kohlensaurem Natron gemischt, gibt, ohne merkliche Entwicklung von Kohlensäure, einen weißen, schweren Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen an der Luft dem Bleiweiß ähnlich, 80 Proc. Bleioxyd und 20 Kohlensäure haltend. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, 286).

e. *Saures.* — Das kohlensaure Bleioxyd ist sehr wenig in wässriger Kohlensäure löslich. Die Lösung des Bleioxyds in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr wieder geklärt. WETZLAR. Blei, mit wässriger Kohlensäure in einem lufthaltenden Gefäße übergossen, läuft erst am zweiten Tage an, und die nicht getrübte Flüssigkeit bräunt sich stark mit Hydrothion und gibt beim Kochen einen geringen weißen Niederschlag. Aber Spuren verschiedener Salze in kohlensäurehaltendem Wasser hindern die Lösung des Blei's. TÜNNERMANN. Die Lösung des Bleioxyds in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr fast ganz wieder geklärt. Das Gemisch röthet Lackmus, und trübt sich beim Erhitzen oder mit kohlensaurem Natron. WETZLAR. — Aus Bleiessig durch Kohlensäure gefälltes Bleiweiß löst sich in wässriger Kohlensäure; die Lösung hält $^1/_{6000}$ bis $^1/_{5000}$ Oxyd, trübt sich mit einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali und bräunt sich mit Hydrothion. YORKE. Nach FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 117) löst sich das kohlensaure Bleioxyd nicht in wässriger Kohlensäure.

Blei und Boron.

Boraxsaures Bleioxyd. — a. *Durch Schmelzung.* — α. 112 Th. Bleioxyd, mit 24 Th. Boraxsäure zusammengeschmolzen, liefern ein gelbes, sehr weiches Glas von 6,4 spec. Gew., sich schon unter siedendem Oele erweichend, vollkommen isolirend, und in Hydrothiongas durch Bildung von Schwefelblei stark anlaufend. — β. Bei 48 Th. Boraxsäure ist das Glas weniger gefärbt und härter. — γ. Bei 72 Th. Boraxsäure ist das Glas fast farblos und so hart wie Flintglas, aber von viel stärkerem Refractionsvermögen. FARADAY (*Pogg.* 18, 561).

b. *Durch Fällung.* — Wässriger Borax fällt aus Bleisalzen weiße Flocken, zu einem klaren Glase schmelzbar, wenig in reinem Wasser, aber nicht in solchem löslich, welches ein Natronsalz hält, daher überschüssiger Borax aus Bleisalzen alles Blei niederschlägt. SOUBEIRAN. Das durch Borax gefällte Salz ist $PbO,2BO^3$, und dasselbe Verhältniss zeigt sich auch bei der Fällung durch 4fach-boraxsaures Ammoniak, weil hier Boraxsäure mit sehr wenig Bleioxyd in der Flüssigkeit bleibt. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, 31). Nach TÜNNERMANN [121] (*Kastn. Arch.* 20, 8)

fällt überschüssiger Borax aus salpetersaurem Bleioxyd sowohl in der Kälte, als in der Siedhitze ein Salz, welches 70,99 Proc. Bleioxyd auf 29,01 Boraxsäure hält; ist die Boraxlösung zuvor mit soviel Boraxsäure versetzt, dass sie schwach sauer reagirt, so hält der sehr voluminose weifse Niederschlag 55,18 Bleioxyd auf 44,82 Boraxsäure.

Blei und Phosphor.

A. *Phosphor-Blei*. — a. Indem man Phosphor auf schmelzendes Blei wirft, oder Bleifeile mit gleichviel Phosphorglas, oder Chlorblei mit Phosphor glüht, erhält man eine, höchstens 15 Proc. Phosphor haltende, Verbindung, von der Farbe des Blei's, mit dem Messer schneidbar, aber beim Hämmern in Blättchen zerfahrend, an der Luft bald anlaufend, vor dem Löthrohr eine Phosphorflamme gebend und ein Bleikorn lassend. Pelletier (*Ann. Chim.* 13, 114). — b. Phosphorwasserstoffgas, 2 Stunden lang durch Bleizuckerlösung geleitet, gibt einen braunen Niederschlag, welcher vor dem Löthrohr mit einer kleinen Phosphorflamme zu schön krystallisirendem phosphorsauren Bleioxyd verbrennt. H. Rose (*Pogg.* 24, 326).

B. *Unterphosphorigsaures Bleioxyd*. — 1. Ueberschüssiges Bleioxyd liefert mit kalter wässriger unterphosphoriger Säure eine alkalisch reagirende Lösung, welche, mit unterphosphoriger Säure neutralisirt, das einfach-saure Salz in schwach sauer reagirenden Krystallblättern fallen lässt. Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Oxyd wird daraus unter Bildung von Phosphorsäure Blei reducirt. H. Rose (*Pogg.* 12, 288). — 2. Durch Digeriren von frischgefälltem kohlensauren Bleioxyd, Filtriren und Abdampfen erhält man kleine, schwach rhombische Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, Lackmus röthend, bei 100° kein Wasser verlierend. Wurtz (*Ann. Pharm.* 43, 327).

	Krystallisirt.		Wurtz.
PbO	112	66,12	66,05
PO	39,4	23,25	23,15
2HO	18	10,63	10,80
PbO,PO + 2Aq	169,4	100,00	100,00

Entwickelt, in einer Retorte geglüht, leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt phosphorsaures Bleioxyd, dem sehr wenig Phosphoroxyd beigemengt ist. Löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem, nicht in Weingeist, welcher es aus der wässrigen Lösung in perlglänzenden Schuppen fällt. Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Ueberschüssiges Ammoniak fällt daraus ein, 91,29 Proc. Oxyd, 1,57 Säure und 7,14 Wasser haltendes Pulver; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Kochen Flocken ab, welche nach dem Trocknen 86,63 Oxyd, 4,58 Säure und 8,79 Wasser halten; die Flüssigkeit behält noch Bleioxyd gelöst. H. Rose.

Die durch Sättigung der wässrigen unterphosphorigen Säure mit Bleioxyd erhaltene alkalische Flüssigkeit, in verschlossener Flasche längere Zeit kalt aufbewahrt, setzt ein sandartiges Pulver ab, und wird hierdurch, weil einfach-saures Salz gelöst bleibt, Lackmus röthend. H. Rose. — Wurtz vermochte kein basisches Salz darzustellen; unterphosphorigsaures [122] Alkali fällt nicht den Bleiessig; aber das Gemisch trübt sich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas und Fällung von phosphorigsaurem Bleioxyd, welches auch das von H. Rose bemerkte sandartige Pulver ist.

— Eine hierher gehörende Verbindung eigenthümlicher Art erhielt Grotthuss (Dessen *Phys. chem. Forschungen* 1, 106).

C. *Phosphorigsaures Bleioxyd.* — a. *Viertel.* — Man digerirt einige Wochen lang frischgefälltes halb-phosphorigsaures Bleioxyd mit wässrigem Ammoniak in verschlossener Flasche, und wäscht mit Weingeist aus. Das Filtrat hält kein Bleioxyd. — Das Salz liefert beim Glühen in einer Retorte unter Schwärzung phosphorfreies Wasserstoffgas und einen Rückstand, welcher in 100 Theilen 87,03 Oxyd und 12,97 Phosphorsäure hält. 100 Th. Salz, mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, lassen 99,92 Th. phosphorsaures Bleioxyd, worin 85,80 Th. Oxyd. H. Rose. (*Pogg.* 9, 222).

			H. Rose.
4PbO	448	85,92	85,81
PO^3	55,4	10,63	10,95
2HO	18	3,45	3,24
$4PbO,PO^3+2Aq$	521,4	100,00	100,00

b. *Halb.* — Man neutralisirt in viel Wasser gelösten Dreifach-Chlorphosphor fast vollständig mit Ammoniak, fügt hierzu die heifse wässrige Lösung des Chlorblei's, befreit den voluminosen Niederschlag vom beigemengten Chlorblei durch längeres Auswaschen mit kochendem Wasser, presst ihn aus und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl. — Weifses Pulver. Berzelius. Auch wenn man so lange wäscht, bis das Waschwasser nicht mehr Silberlösung trübt, bleibt im Niederschlage Chlorblei; daher ist die Fällung von Bleizucker mit phosphorigsaurem Ammoniak vorzuziehen. H. Rose (*Pogg.* 9, 42).

			Berzelius.
2PbO	224	77,67	77,69
PO^3	55,4	19,21	19,16
HO	9	3,12	3,15
$2PbO,PO^3+Aq$	288,4	100,00	100,00

Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen in einer Retorte, entwickelt Wasserstoffgas mit viel schwerentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, liefert dann, neben reinem Wasserstoffgas, ziemlich viel sublimirten Phosphor, mehr als jedes andere phosphorigsaure Salz, und lässt einen schwärzlichen Rückstand. Da auch das mit Chlorblei erzeugte Salz diesen schwärzlichen Rückstand gibt, so kommt die schwarze Färbung nicht etwa von der Kohle der Essigsäure des Bleizuckers, sondern vom Phosphor; beim Auflösen in Salpetersäure verschwindet daher allmälig die sich zuerst ausscheidende schwarze Materie. Der schwärzliche Rückstand hält 79,01 Proc. (5 At.) Bleioxyd auf 20,99 Proc. (nicht ganz 2 At.) Phosphorsäure. Also: $5(2PbO,PO^3+HO = 10PbO,4PO^5+P+5H)$. H. Rose (*Pogg.* 9, 221). — Das Salz entwickelt aus erwärmtem Vitriolöl schweflige Säure. Wurtz. Es liefert, mit Salpetersäure erhitzt, halb-phosphorsaures Bleioxyd, während kalte Salpetersäure das Salz unzersetzt löst. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 2, 229). [123] — Es löst sich sehr sparsam in wässriger phosphoriger Säure, H. Rose, und wird daraus durch Ammoniak in weifsen Flocken gefällt, Wurtz.

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Bleioxyd.* — a. *Drittel.* — 1. Man digerirt b mit wässrigem Ammoniak. — 2. Man fällt Bleizucker durch halb-phosphorsaures Natron, wobei Essigsäure frei wird. — Weifs; minder leicht schmelzbar, als b; wird auf Kohle vor dem Löth-

rohre zu b, während das dritte At. Bleioxyd reducirt wird. BERZELIUS, MITSCHERLICH.

			BERZELIUS.
3PbO	336	82,47	82,52
cPO⁵	71,4	17,53	17,48
3PbO,cPO⁵	407,4	100,00	100,00

b. *Halb.* — Man erhält es durch doppelte Affinität, am reinsten beim Vermischen des halb-phosphorsauren Natrons mit einer heifsen Lösung des Chlorblei's in Wasser. BERZELIUS. Das halbphosphorsaure Alkali mufs tropfenweise zum Bleisalze gefügt werden, so dass letzteres vorwaltend bleibt; im entgegengesetzten Falle bildet sich einfach-phosphorsaures Alkali, während drittel-phosphorsaures Bleioxyd niederfällt. MITSCHERLICH. Unrein erhält man das Salz beim Vermischen des essigsauren oder salpetersauren Bleioxyds mit wässrigem sauren phosphorsauren Kalk, oder mit einer Auflösung der Beinasche in Salpetersäure, oder mit Harn. — Weifses Pulver, welches bei geringer Hitze schmilzt und beim Erkalten, unter lebhaftem Erglühen, FUCHS (*Schw.* 18, 292), eine krystallisch eckige Gestalt annimmt.

	Geglüht.		BERZELIUS.	BERTHIER.	THOMSON.
2PbO	224	75,83	76	77,5	80
PO⁵	71,4	24,17	24	22,5	20
2PbO,PO⁵	295,4	100,00	100	100,0	100

Das Salz schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, ohne Reduction des Blei's. H. ROSE. Es liefert, mit Kohle stark geglüht, Blei und sich verflüchtigenden Phosphor (*Schema* 83). Es wird durch Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt; löst sich in Salpetersäure und in wässrigem Kali und Natron, nicht in Wasser und Essigsäure, aber nach BRETT in kalter Salmiaklösung, daraus durch einen grofsen Ueberschuss von Ammoniak vollständig fällbar.

[Nach HEINTZ (*Pogg.* 73, 122 und GERHARDT (*N. Ann. Chim. Phys.* 22, 505) enthält der beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Chlorblei und phosphorsaurem Natron erhaltene Niederschlag immer Chlor, und ist ein Doppelsalz von Chlorblei und phosphorsaurem Bleioxyd. (s. unten). — Beim Vermischen von salpetersaurem Bleioxyd und gewöhnlichem phosphorsauren Natron entsteht ein aus zwei Salzen bestehender Niederschlag, von denen das eine 3 At. Base auf 1 At. Säure und das andere 2 At. Base und 1 At. Wasser auf 1 At. Säure enthält. Das letztere kann für sich erhalten werden durch Fällen einer kochenden Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit reiner Phosphorsäure. Der Niederschlag ist weifs, krystallisch, perlglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr. Die Analyse gibt die Formel 2PbO,HO,PO⁵. HEINTZ. W.]

c. *Dreiviertel.* — Man schlägt die heifse wässrige Lösung des Chlorblei's durch überschüssiges einfach-phosphorsaures Natron nieder, und wäscht mit heifsem Wasser aus. — Weifses, Lackmus röthendes Pulver. BERZELIUS. Etwa ein Gemenge von halb- und einfach-saurem Salz?

	Geglüht.		BERZELIUS.
4PbO	448	67,66	69,731
3PO⁵	214,2	32,34	30,269
4PbO,3PO⁵	662,2	100,00	100,000

d. *Uebersaures.* — Das Blei löst sich in wässriger Phosphorsäure, unter Mitwirkung der Luft, langsam auf; a, b und [124] c lösen

sich sparsam darin; die Lösung gibt beim Abdampfen einige körnige Krystalle.

E. *Pyrophosphorsaures Bleioxyd.* — Durch Fällen eines Bleisalzes mit halb-pyrophosphorsaurem Natron; löst sich in einem Ueberschusse desselben; zersetzt sich beim Kochen mit gewöhnlichem halbphosphorsauren Natron in gewöhnlich phosphorsaures Bleioxyd und in pyrophosphorsaures Natron. Stromeyer. ⌈Weifses amorphes Pulver, löslich in Salpetersäure, Kali und pyrophosphorsaurem Natron — unlöslich in Ammoniak, Essigsäure und schwefliger Säure. Schwarzenberg.

			Schwarzenberg.
2PbO	224,0	75,83	76,29
bPO^5	71,4	24,17	23,71
$2PbO,bPO^5$	295,4	100,00	100,00

Nach Gerhardt (*N. Ann. Chim. Phys.* 25, 305) besteht der beim Vermischen von pyrophosphorsaurem Alkali mit überschüssigem salpetersauren Bleioxyd entstehende Niederschlag aus $2PbO,PO^5$; bei einem Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Alkali wird der Niederschlag beim Erwärmen wieder aufgelöst und enthält, wenn er nicht mehr verschwindet, wechselnde Mengen von Alkali. Eine bestimmte Verbindung PbO,NaO,PO^5 wird als körniger in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Kochen des ersteren Niederschlages mit überschüssigem pyrophosphorsauren Natron erhalten. W.⌉

F. *Metaphosphorsaures Bleioxyd.* — Salpetersaures Bleioxyd, mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak versetzt, gibt einen in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Persoz.

⌈*Dimetaphosphorsaures.* — Scheidet sich beim Vermischen von stark verdünntem dimetaphosphorsauren Natron mit überschüssigem salpetersauren Bleioxyd in kleinen ziemlich deutlichen Krystallen aus. Dimetaphosphorsaures Ammoniak gibt mit Bleisalzen augenblicklich einen amorphen Niederschlag. — Schmilzt in der Glühhitze ohne Aufblähen und erstarrt zum durchsichtigen Glase.

	Berechnung.		Fleitmann.
2PbO	223	60,76	60,30
$2PbO^5$	144	39,24	
	367	100,00	

Fleitmann (*Pogg.* 78, 253). L.⌉

⌈*Trimetaphosphorsaures.* — Wird eine mäfsig concentrirte Lösung von Fleitmans u. Hennebergs trimetaphosphorsaurem Natron mit aequivalenter Menge salpetersaurem Bleioxyd vermischt, und die (wenn nöthig filtrirte) Lösung sich selbst überlassen, so erhält man Krystalle, die dem 2- u. 1-gliedrigen Systeme anzugehören scheinen und 1 At. Wasser enthalten, welches sie beim Erhitzen unter Aufschäumen verlieren.

			Fleitmann u. Henneberg.
PbO	111,6	57,92	58,10
PO^5	72,0	37,40	36,83
HO	9,0	4,68	5,07
PbO,aPO^5,HO	192,6	100,00	100,00 W.⌉

⌈*Tetrametaphosphorsaures.* — Man erhitzt Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure. Das sich anfangs ausscheidende Salz löst sich bald in der überschüssigen Säure vollkommen wieder auf; durch

allmäliges Abkühlen der klar geschmolzenen Masse erhält man grofse säulenförmige Krystalle. Gewöhnlich bildet das Ganze eine verworrene Krystallmasse, zusammengekittet durch die glasige Masse der überschüssigen Phosphorsäure, die jedoch einen Theil des Bleioxyds aufgelöst enthält und nur schwierig mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. — In Wasser unlöslich. Schmilzt in starker Glühhitze und gesteht bei raschem Erkalten zur amorphen Masse.

	Berechnung.		FLEITMANN.
PO^5	72	39,24	40,19
PbO	111,5	60,76	
	183,5	100,00	

Wird beim Kochen mit Säuren leichter zersetzt, als die übrigen unlöslichen metaphosphorsauren Salze; durch Hydrothionalkalien mit Leichtigkeit schon in der Kälte. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 353). L·]

Blei und Schwefel.

A. *Viertel-Schwefelblei.* — Glüht man ein feines Gemenge von 100 Th. Bleiglanz und 84 Blei in einem gut verschlossenen Kohlentiegel 1/4 Stunde lang im stark ziehenden Windofen, so erhält man 144 Th. eines matten, bleifarbigen, feinkörnigen, halbgeschmeidigen, weichen Gemisches, auf der Schnittfläche dunkelbleigrau, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 36 Proc. schwefelsaures Bleioxyd liefernd, also 3,96 Proc. Schwefel haltend. BREDBERG (*Pogg.* 17, 274).

B. *Halb-Schwefelblei.* — 1. Verfährt man, wie bei Viertel-Schwefelblei, nur dass das Gemenge, statt im Kohlentiegel, im irdenen Tiegel, mit Boraxglas bedeckt, geschmolzen wird, so erhält man 150 Th. eines etwas spröderen Gemisches, von dunkelbleigrauer Farbe, kleinblättrigem Bruche, 7,207 Proc. Schwefel haltend. BREDBERG. — 2. Beim Rothglühen von schwefelsaurem Bleioxyd im Kohlentiegel bleibt, weil sich schweflige Säure verflüchtigt, Halb-Schwefelblei, welches bei heftigerem Glühen theils verdampft, theils unter Rücklassung von Blei zersetzt wird. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 240).

C. *Einfach-Schwefelblei.* — Findet sich als *Bleiglanz.* Es gibt Schwefelblei von der Form des Buntbleierzes, woraus es sich bildete. — Bildet sich: 1. Beim Vermischen des Schwefels mit schmelzendem Blei, unter Erglühen der Masse. Ein Gemenge von gleichen Atomen feinvertheilten Blei's und Schwefels, in einer Glasröhre am einen Ende so weit erhitzt, dass die Verbindung erfolgt, brennt nur in dem Falle fort, wenn die Röhre zuvor in kochendem Wasser erhitzt wurde. Bleistreifen, die ziemlich dick sein können, verbrennen in Schwefeldampf unter lebhaftem Erglühen und Herabfallen halbgeschmolzener Kugeln von Schwefelblei. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 20, 37). — 2. Beim Erhitzen des Bleioxyds mit überschüssigem Schwefel. — 3. Wenn man Hydrothion oder Hydrothion-Alkalien mit Bleioxyd oder seinen Salzen zusammenbringt. Als BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 53, 106) in einer Glasröhre Zinnober mit salzsaurer Bittererde übergoss, eine Bleiplatte bis auf den Boden eintauchte, und die Röhre gut verschlossen 6 Wochen lang hinstellte, bildeten [125] sich an den Wandungen der Röhre über dem Zinnober graue metallglänzende regelmäfsige Tetraeder von Schwefelblei; die Flüssigkeit roch nach Hydrothion und Chlorschwefel [?] und entwickelte mit Säuren schweflige Säure; der untere Theil des Blei's war durch Aufnahme von Quecksilber spröde geworden.

Das natürliche zeigt Krystalle des regulären Systems. *Fig.* 1, 2, 4, 6, 8 und andre Gestalten; sehr leicht spaltbar nach c. Spec. Gew. 7,58; härter als Steinsalz; leicht zu pulvern; röthlich bleigrau; verknistert beim Erhitzen. — Das durch Zusammenschmelzen erhaltene ist bleigrau, zeigt krystallisch-körnigen Bruch; das durch Hydrothion gefällte ist ein braunschwarzes Pulver, und hat nach dem Schmelzen nach KARSTEN 7,5052 spec. Gewicht. — Das Schwefelblei schmilzt bei starkem Rothglühen, verdampft bei stärkerer Hitze, und sublimirt sich bei abgehaltener Luft unzersetzt.

			PROUST.	VAUQUELIN.	J. DAVY.	BERZELIUS.	WENZEL.	DÖBEREINER.
Pb	104	86,66	86	86,23	86,6	86,64	86,8	86,9
S	16	13,34	14	13,77	13,4	13,36	13,2	13,1
PbS	120	100,00	100	100,00	100,0	100,00	100,0	100,0

Das Schwefelblei, gelinde an der Luft geglüht, verliert seinen meisten Schwefel als schweflige Säure, während Blei (ungefähr die Hälfte des sämmtlichen Blei's betragend) und schwefelsaures Bleioxyd bleibt. DESCOTILS (*Ann. Chim. Phys.* 55, 441). Schwefelblei, aus salpetersaurem Bleioxyd durch wässriges Schwefelstrontium gefällt, entzündete sich, als es bei 40 bis 50° getrocknet wurde und der Trockne nahe kam, und brannte 1 Stunde fort, bis es in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt war. ANTHON (*Repert.* 59, 250). — Das Schwefelblei löst sich in mäfsig starker Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd und Abscheidung von Schwefel, und verwandelt sich in rauchender unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd. — In Salpetersalzsäure zersetzt es sich leicht unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei. — In einem Strom von Wasserdampf geglüht, verdampft es zum Theil unzersetzt; doch entwickelt es etwas Wasserstoffgas und schwefligsaures Gas, während Schwefelblei mit Blei und Bleioxyd bleibt. DESCOTILS. Es entwickelt in Wasserdampf Hydrothiongas, und bedeckt sich mit einer dünnen Bleihaut. Zuerst nämlich entsteht Hydrothion und Bleioxyd; dieses zersetzt sich mit dem übrigen Schwefelblei in Blei und schweflige Säure, durch welche wieder ein Theil des Hydrothions zerstört wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 381). PATTINSON (*Schw.* 56, 201) erhielt viel Hydrothiongas und einen zusammengeschmolzenen Rückstand. — In concentrirter Salzäure löst es sich, unter Hydrothionentwicklung als Chlorblei. — Es wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze langsam und unvollständig in Chlorschwefel und zurückbleibendes Chlorblei. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). Dieses beträgt 114,68 Proc. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 73). — Beim Weifsglühen im Kohlentiegel lässt es [unter Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff] zuerst Halb-, dann Viertel-Schwefelblei. FOURNET. — Bei stärkerer Glühhitze zersetzt ein Strom [126] Wasserstoffgas das Schwefelblei in Hydrothiongas und Blei. DESCOTILS — H. ROSE, welcher nach DESCOTILS' Vermuthung eine schwächere Hitze anwandte, erhielt keine Zersetzung. — 2 Th. Schwefelblei liefern beim Glühen mit 1 Th. trocknem kohlensauren Natron in einer Porcellanretorte 53 Proc. Blei, unter Bildung einer leichtflüssigen Schlacke, welche Schwefelblei, Schwefelnatrium und viel schwefelsaures Bleioxyd hält; $7PbS + 4NaO = NaO,SO^3 + 3(NaS,PbS) + 4Pb$; beim Glühen im offenen Tiegel erhält man 63 Proc., und bei langsam gesteigertem, lange anhaltenden Erhitzen in einem flachen Gefäfse 75

bis 80 Proc.; denn das sich an der Luft bildende Bleioxyd wirkt auf das noch im Schwefelnatrium gelöste zersetzend, und bei 4 Th. trocknem kohlensauren Natron auf 1 Th. Bleiglanz ist auf diese Weise die Ausscheidung des Blei's vollständig. Salpeter kann den Luftzutritt vertreten. Schmelzt man 10 Th. Bleiglanz mit 30 Th. kohlensaurem Natron und fügt dann 3 Th. Salpeter hinzu, so scheiden sich 75 bis 78 Proc. Blei ab. Auch kann man gleich Bleiglanz mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammenschmelzen. Beim Schmelzen von 1 Th. Schwefelblei mit 4 Th. schwarzem Fluss erhält man 75, und mit 4 Th. Weinstein 80 Proc. Blei; beim Glühen mit 3 bis 4 Th. kohlensaurem Natron im Kohlentiegel 74 bis 75. Kalk oder Baryt, mit Schwefelblei im Kohlentiegel weifsgeglüht, zersetzen es theilweise, so dass die aus Schwefelbleibaryum oder Schwefelbleicalcium bestehende Schlacke Bleikörner eingemengt enthält. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 33, 156). — Schwefelblei und Bleioxyd zersetzen sich wechselseitig, ohne zusammenzuschmelzen. Bei 1 At. Schwefelblei mit 2 At. Glätte erhält man blofs schwefligsaures Gas und metallisches Blei. $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$. Bei Ueberschuss von Glätte bleibt diese unzersetzt über dem Blei; bei Ueberschuss von Schwefelblei entsteht ein niedrigeres Schwefelblei. Hält aber die Glätte schon ein anderes Schwefelmetall gelöst, wie Schwefelzink oder Schwefeleisen, dann löst sie das Schwefelblei unzersetzt auf. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 262). Nach Döbereiner (*Schw.* 17, 248) lässt sich Schwefelblei mit Bleioxyd unzersetzt zusammenschmelzen. — Beim Glühen von Schwefelblei mit Kupferoxyd erhält man schweflige Säure, Kupfer und eine aus Kupferoxydul und Bleioxyd bestehende Schlacke. Karsten (*Schw.* 66, 400). — Eisen scheidet aus dem Schwefelblei, auch aus dem in Schwefelnatrium gelösten, das Blei fast vollständig ab. 10 Th. Schwefelblei, 20 Th. trocknes kohlensaures Natron und 2 bis 3 Eisen liefern 77 bis 80 Proc. Blei. Berthier. — Frischgefälltes Schwefelblei schlägt aus den wässrigen Salzen des Kupfer- und Silber-Oxyds Schwefel-Kupfer oder -Silber nieder. Anthon. — Das Schwefelblei wird nicht durch wässrige schweflige Säure zersetzt, und, in der Glühhitze, nicht durch Kohlenoxyd- und kohlensaures Gas.

D. *Fünffach-Schwefelblei.* — Bleisalze geben mit wässrigem Fünffach-Schwefelkalium einen braunrothen Niederschlag, der in einigen Augenblicken in ein braunes Gemenge von Einfach-Schwefelblei und von Schwefel zerfällt. Berzelius.

E. *Unterschwefligsaures Bleioxyd.* — Man schlägt salpetersaures Bleioxyd durch unterschwefligsauren Kalk nieder. — Weifses Pulver, welches sich schon unter 100° schwärzt; [127] bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, wird es unter Entwicklung schwefligsauren Gases zu, mit schwefelsaurem Bleioxyd gemengtem, Schwefelblei; bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme. In 3266 Th. Wasser löslich. Herschel. Es bleibt bei 100° weifs, färbt sich aber bei 200° dunkel. Beim Erhitzen in der Retorte liefert es Schwefel, schweflige Säure und 78,57 Proc. eines grauen pulvrigen Gemenges von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd. Löst sich in wässrigen unterschwefligsauren Alkalien zu Doppelsalzen. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 308).

			Herschel.	Rammelsberg.
PbO	112	70	70,3	69,34
S^2O^2	48	30		
PbO,S^2O^2	160	100		

F. *Tiefschwefelsaures Bleioxyd.* — Aus wässrigem unterschwef-

ligsauren Bleioxyd fällt Iod Iodblei, während tiefschwefelsaures Bleioxyd mit einer Spur Iodblei gelöst bleibt. FORDOS u. GÉLIS.

G. *Niederschwefelsaures Bleioxyd.* — Wässrige Niederschwefelsäure gibt mit Bleisalzen einen weifsen, sich in der Wärme schwärzenden Niederschlag. LANGLOIS.

H. *Schwefligsaures Bleioxyd.* — Durch doppelte Affinität. Weifses, geschmackloses Pulver; entwickelt in der Hitze schwefligsaures Gas, und lässt ein Gemenge aus Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd; wird durch concentrirte Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; entwickelt mit Schwefelsäure oder Salzsäure schweflige Säure. In Wasser unlöslich.

			GAY-LUSSAC.	THOMSON.
PbO	112	77,78 . .	78	74,5
SO^2	32	22,22 . .	22	25,5
PbO,SO^2	144	100,00	100	100,0

I. *Unterschwefelsaures Bleioxyd.* — a. *Zehntel.* — Man zersetzt b oder c durch überschüssiges Ammoniak. Zartes, weifses Pulver, alkalisch reagirend, ungefähr 81 Th. (10 At.) Oxyd, 5 Th. (1 At.) Säure und 14 Th. (20 At.) Wasser haltend, durch Kohlensäure zersetzbar, sehr schwierig in Wasser löslich.

b. *Halb.* Man versetzt die Lösung von c mit einer unzureichenden Menge Ammoniak. Sehr zarte, weifse Nadeln, alkalisch reagirend. Wird bei der Digestion mit Salpetersäure in 85,09 Proc. schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, worauf Schwefelsäure aus der Flüssigkeit noch 11 Proc. schwefelsaures Bleioxyd fällt. Tritt an die Kohlensäure der Luft das überschüssige Bleioxyd ab. Schwierig in Wasser löslich. HEEREN.

c. *Einfach.* — Man löst bei gelinder Wärme kohlensaures Bleioxyd in wässriger Unterschwefelsäure und lässt freiwillig verdunsten. Grofse luftbeständige Krystalle, dem [128] 6gliedrigen Systeme angehörend, und mit denen des unterschwefelsauren Strontians und Kalks fast übereinstimmend. Grundform *Fig.* 151; $r^1 : r^3 = 119°$. Von sehr süssem, etwas herben Geschmacke. Gibt beim Glühen 69,36 Proc. schwefelsaures Bleioxyd. Sehr leicht in Wasser löslich. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
PbO	112	50,91	51,04
S^2O^5	72	32,73	33,01
4HO	36	16,36	15,95
PbO,S^2O^5+4Aq	220	100,00	100,00

K. *Schwefelsaures Bleioxyd.* — a. *Basisches.* — 1. Wässriges Ammoniak entzieht dem Salz b bei der Digestion nicht alle Schwefelsäure. VAUQUELIN (*Scher. J.* 4, 56). — 2. Einfach-schwefelsaures Bleioxyd wird durch Zusatz von Bleioxyd viel leichtflüssiger. 1 At. Bleioxyd gibt mit 1 At. schwefelsaurem Bleioxyd ein farbloses, sehr schmelzbares Gemisch, beim Erkalten in wasserhellen Säulen anschiefsend; mit 2 At. schmilzt es bei anfangender Weifsglühhitze und liefert einen faserigen Schmelz; mit 4 oder 8 At. schwefelsaurem Bleioxyd gibt es ein weifses, durchscheinendes, etwas krystallisches Glas. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 287).

b. *Einfach.* Kommt natürlich vor als *Bleivitriol.* Es gibt Bleivitriol, aus Bleiglanz erzeugt, noch nach den Würfelflächen spaltbar. — Bildet sich 1. beim

Erhitzen des Vitriolöls mit Blei; 2. langsam beim Zusammenbringen von Blei mit wässriger Schwefelsäure und Luft; 3. beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit Bleioxyd und seinen Salzen; 4. beim Zusammenbringen der schwefligen Säure mit rothem oder braunem Bleioxyd. Bleioxyd nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nicht den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf. H. ROSE (*Pogg.* 32, 94). — Als KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 38, 366) in einer Vitriolölfabrik die Dämpfe aus der ersten Bleikammer in mehrere andere leitete, um alle Schwefelsäure zu verdichten, wurden, wegen Vorherrschens der Untersalpetersäure, die Bleiplatten schnell zerfressen, unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd in Gestalt von seidenglänzenden Nadeln und Blättchen von 6,07 spec. Gewicht.

X-System des natürlichen 2- u. 2-gliedrig; *Fig.* 46, 47 und andere, vorzüglich durch das Hinzutreten der Flächen u, m und t erzeugte, Gestalten; spaltbar nach i, y und u; i : i' = 76° 12'; y : y' = 101° 32'; i : y = 119° 51', HAUY. — u : u' = 104°, die Winkel genau, wie beim Cölestin. MITSCHERLICH. Spec. Gew. 6,1691 KARSTEN, 6,298 MOHS. Von der Härte des Kalkspaths. Durchsichtig, farblos, demantglänzend. — Das künstliche stellt eine weifse, lose zusammenhängende Masse oder ein weifses Pulver dar. — Schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallisch.

			KLAPROTH.	BERZELIUS.	BERTHIER.	BUCHOLZ.
PbO	112	73,684	73,5	73,615	73,99	74
SO^3	40	26,316	26,5	26,385	26,01	26
PbO,SO^3	152	100,000	100,0	100,000	100,00	100

Für sich in der stärksten Hitze unzersetzbar; verliert, beim Glühen mit Kieselerde oder Thon, alle Säure in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas; liefert, mit 68 Proc. [129] Blei oder mit 3 Proc. Kohle geglüht, reines verglastes Oxyd; beim Glühen mit 6 Proc. Kohle 63 Proc. metallisches Blei, über dem sich etwas geschmolzenes Oxyd befindet; beim Glühen mit 9 Proc. Kohle, unter Entwicklung schwefliger Säure, 71 Proc. eines schwefelhaltigen Blei's (67 Blei auf 4 Schwefel haltend). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 20, 275). Beim dunklen Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt sich blofs Kohlensäure, keine schweflige, und es bleibt Schwefelblei; bei gleichen Atomen (152 Th.: 6 Th.) entwickelt sich bei niedriggehaltener Hitze auch blofs Kohlensäure, während nur die Hälfte des Salzes zu Schwefelbei reducirt wird. $2(PbO,SO^3) + 2C = PbO,SO^3 + PbS + 2CO^2$. Bei hierauf gesteigerter Glühhitze zersetzt sich das Schwefelblei mit dem schwefelsauren Bleioxyd in schweflige Säure und Blei. $PbO,SO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2$. Bei 2 At. schwefelsauren Bleioxyds auf 1 At. Kohle (304 Th. : 6 Th.) wird zuerst bei gelindem Glühen $^1/_2$ At. Schwefelblei erzeugt; $4(PbO,SO^3) + 2C = 3(PbO,SO^3) + PbS + 2CO^2$; dieses zersetzt sich dann bei stärkerem Glühen mit den $1^1/_2$ At. schwefelsaurem Bleioxyd in schwefligsaures Gas und Bleioxyd, $3(PbO,SO^3) + PbS = 4PbO + 4SO^2$. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 454); auch (*J. pr. Chem.* 11, 68). — In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, liefert das schwefelsaure Bleioxyd Wasser, schweflige Säure, und zuletzt Hydrothion, während ein Gemenge von Blei und von Schwefelbei bleibt. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 73). — Mit gleichen Atomen Kochsalz zusammengeschmolzen, verbreitet es dicke Nebel von Chlorblei, und liefert eine dichte graue Masse von schuppigem Bruche. — Mit $^1/_2$ bis 1 At. Chlorbaryum schmilzt es unvollkommen, unter Verdampfen von

Chlorblei, zu einem weifsen Schmelz von körnigem Bruch. Berthier. — Es wird durch wässriges kohlensaures Ammoniak oder Kali in kohlensaures Bleioxyd verwandelt. — Es löst sich völlig in erwärmtem Ammoniak und scheidet sich beim Erkalten [als basisches Salz?] wieder ab. Wittstein. — Es zersetzt sich wenig mit kalter Salmiaklösung, mehr beim Kochen und vollständig bei wiederholtem Kochen mit frischen Mengen von Salmiak in Chlorblei, welches beim Erkalten krystallisirt, und in schwefelsaures Ammoniak. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 2, 196). Es löst sich völlig in der kochenden Lösung von salzsaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. Wittstein (*Repert.* 63, 329). Die Lösung in kaltem Salmiak wird durch sehr überschüssiges Ammoniak völlig gefällt. Brett. — Es wird durch Kochsalzlösung sehr wenig zersetzt. Bley (*N. Tr.* 26, 2, 292). — Es löst sich in 969 Th. wässrigem salpetersauren Ammoniak von 1,29 spec. Gew.; die Lösung wird durch schwefelsaures Kali getrübt, nicht durch Schwefelsäure, weil diese Salpetersäure frei macht, die noch lösender wirkt. — Es löst sich in 47 Th. wässrigem essigsauren Ammoniak von 1,036 spec. Gew. zu einer durch Schwefelsäure und schwefelsaures Kali fällbaren [130] Flüssigkeit. Bischof (*Schw.* 51, 228). — Mit wässrigem salpetersauren Baryt digerirt, welcher überschüssige Säure enthält, liefert es salpetersaures Bleioxyd. Thenard. — Es löst sich ein wenig in erhitzter Salzsäure, und lässt beim Erkalten etwas Chlorblei fallen, während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält. Descotils (*N. Gehl.* 2, 175). Beim Abdampfen (nicht beim Kochen) der salzsauren Lösung wird das Chlorblei wieder zersetzt. Hayes. — Es löst sich um so leichter in Salpetersäure, je concentrirter und wärmer sie ist. Es löst sich bei 12,5° in 172 Th. Salpetersäure von 1,144 spec. Gew. Wasser trübt die Lösung nicht, aber Schwefelsäure fällt es fast vollständig, und auch kohlensaures Ammoniak fällt es. Bischof. Auch verdünnte Salpetersäure löst das Salz, nur langsam; die Lösung wird durch Phosphor- und Salz-Säure nicht gefällt, und nicht, oder sehr unvollständig durch schwefelsaure Alkalien, aber durch Weinsäure und vorzüglich durch verdünnte Schwefelsäure; diese ist in um so gröfserer Menge nöthig, je mehr Salpetersäure vorhanden ist; sie bewirkt allmälige, und, wenn nicht zu viel Salpetersäure vorhanden ist, fast vollständige Fällung. Wackenroder (*Ann. Pharm.* 41, 319). Die Lösung des schwefelsauren Bleioxyds in Salpetersäure gibt beim Abdampfen neben feinen Nadeln von schwefelsaurem Bleioxyd auch Oktaeder von salpetersaurem. Kobell (*Kastn. Arch.* 5, 93). — Vitriolöl löst das schwefelsaure Bleioxyd reichlicher, als verdünnte Schwefelsäure; doch löst nach Hayes käufliches Vitriolöl mehr, als concentrirteres. Wasser scheidet das Salz aus der Lösung um so vollständiger ab, je mehr die Verdünnung beträgt, so dass endlich nur eine Spur gelöst bleibt. [Dupasquier fand, dass Hydrothion in concentrirter Schwefelsäure, welche mit frisch gefälltem schwefelsauren Bleioxyd gekocht war, keinen Niederschlag hervorbrachte; beim Verdünnen der Säure mit Wasser wurde das schwefelsaure Bleioxyd ausgefällt und zeigte dann mit Hydrothion die gewöhnliche Reaction; das Wasser wirkt folglich wie eine stärkere Base. (*J. pr. Chem.* 31, 417.) — Nach Fresenius (*Ann. Pharm.* 59, 125) löst sich 1 Th. schwefelsaures Bleioxyd in 22186 Th. reinem Wasser bei 11° und in 36504 Th. verdünnter Schwefelsäure. W.] Auch wird die kalte Lösung nach Hayes (*Sill. amer. J.* 17, 195) durch concentrirte Salzsäure getrübt, und gefällt, weil das sich bildende Chlorblei in kaltem Vitriolöl nicht löslich ist; aber beim Erhitzen verschwindet der Niederschlag. — In reinem Wasser ist das schwefelsaure Bleioxyd weniger löslich, als der schwefelsaure Strontian, aber löslicher, als der schwefelsaure Baryt.

L. *Schwefel- und kohlen-saures Bleioxyd.* — a. *Leadhillit.* — $3(PbO,CO^2) + PbO,SO^3$. — Gelb- oder grün-weiſse rhombische Säule, mit Winkeln der Seitenkanten = 107° 30′ und 72° 30′. Spec. Gew. 6,3 bis 6,5. Brooke. — b. *Lanarkit.* — $PbO,CO^2 + PbO,SO^3$. — Grün- oder gelb-weiſse spitze Rhomboeder und 6seitige Säulen von 6,8 bis 7,0 spec. Gew., schwach mit Salpetersäure brausend. Brooke.

Leadhillit.			Stromeyer.	Thomson.	*Lanarkit.*			Thomson.
$3(PbO,CO^2)$	402	72,56	72,7	72,57	PbO,CO^2	134	46,85	46,04
PbO,SO^3	152	27,44	27,3	27,43	PbO,SO^3	152	53,15	53,96
	554	100,00	100,0	100,00		286	100,00	100,00

M. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelblei.* — Bleisalze geben nach Berzelius mit Hydrothiocarbon-Kalk einen dunkelbraunen, nach Zeise mit Hydrothiocarbon-Ammoniak einen rothen Niederschlag. Die darüberstehende dunkelgelbe Flüssigkeit entfärbt sich in 24 Stunden. Berzelius. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen schwarz, nimmt beim Druck Politur an, und wird durch Destillation, unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, zu Schwefelblei. Berzelius. Der Niederschlag [131] zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser in 2 Stunden, unter Weingeist langsamer, in Schwefelblei und Schwefelkohlenstoff, wobei seine rothe Farbe in Schwarz übergeht. Trocknet man ihn schnell im Vacuum mit Vitriolöl, und erwärmt ihn dann, so sublimirt sich Schwefelkohlenstoff in Tropfen, und es bleibt Schwefelblei. Kaltes Hydrothion-Ammoniak und erhitzte Kalilauge schwärzen den rothen Niederschlag sogleich durch Entziehung des Schwefelkohlenstoffs. Iod, Salpetersäure und Vitriolöl bewirken in der Kälte keine Veränderung. Zeise.

Blei und Selen.

A. *Selen-Blei.* — Findet sich als eine dem körnigen Bleiglanz sehr ähnliche Masse, von 6,8 spec. Gew. vgl. Zinken, H. Rose (*Pogg.* 3, 274 u. 286). — Blei vereinigt sich mit Selen unter Feuerentwicklung zu einer grauen, porosen, weichen Masse, die durch Politur silberweiſs wird. Die Verbindung, in offenen Gefäſsen geglüht, entwickelt, ohne zu schmelzen (das natürliche unter Verknistern), zuerst etwas Selen, dann etwas Selenblei in weiſsen Dämpfen; vor dem Löthrohr auf Kohle geröstet, wird sie unter blauer Färbung der Flamme, Verdampfen von Selen, und rothem, gelben und weiſsen Beschlag der Kohle, allmälig zu basisch-selenigsaurem Bleioxyd, welches sich auf einmal in die Kohle zieht, einen silberglänzenden Ueberzug von wieder reducirtem Selenblei lassend. — Kalte Salpetersäure löst das Blei auf, unter Abscheidung rothen Selens, welches sich beim Erwärmen als selenige Säure löst. Berzelius. Das Pulver gibt mit Vitriolöl ein erst bräunliches, dann grünliches, dann rothbraunes Gemisch; bei Wasserzusatz, während das Gemisch grünlich ist, tritt schön rothe Färbung ein. Zinken (*N. Tr.* 12, 2, 278). Wenig Selen macht das Blei weiſser, minder ductil und minder schmelzbar. Berzelius.

			Tilkerode. H. Rose.	Clausthal. Stromeyer.
Pb	104	72,72	71,81	70,98
Se	40	27,28	27,59	28,11
Co	.	.	.	0,83
PbSe	144	100,00	99,40	99,92

B. *Selenigsaures Bleioxyd.* — a. *Basisch.* — Durch starkes Glühen von b, oder durch Behandeln von b mit Ammoniak. — Durchscheinende, zerreibliche, schmelzbare Materie, von krystallischem Bruche.

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich theils für sich, theils mit Kupferpecherz gemengt. — Die selenige Säure und die selenigsauren Alkalien fällen das Bleioxyd aus seiner Auflösung in Salz- und Salpeter-Säure, im letzteren Falle hält jedoch der Niederschlag etwas Salpetersäure. Durch Fällen des wässrigen salzsauren Bleioxyds mittelst überschüssigen selenigsauren Ammoniaks erhält man das reine Salz. — Weifses, schweres Pulver, welches beinahe so leicht, wie Hornblei, zu einer gelblichen, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, die [132] beim Erkalten eine weifse undurchsichtige Materie von krystallischem Bruche liefert. — Entwickelt in starker Rothglühhitze unter Kochen selenige Säure, Salz a lassend. Wird schwierig durch kochende Schwefelsäure zersetzt. Kaum ein wenig in Wasser löslich, selbst wenn es freie selenige Säure hält. Berzelius. — Das natürliche ist kuglig, von faserigem Bruche, schwefelgelb. Es verknistert beim Erhitzen, ohne Wasser zu geben, schmilzt beim Rothglühen zu schwarzen Tropfen, und entwickelt wenig Selen, dann bei stärkerem Glühen selenige Säure. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es zu schwarzer Schlacke unter starkem Selengeruch, Beschlagen der Kohle mit Bleioxyd und Reduction ductiler Bleikörner unter Kochen. Löst sich ohne Aufbrausen in erwärmter Salpetersäure. Kersten (*Pogg.* 46, 277).

			Berzelius.
PbO	112	66,67	66,67
SeO^2	56	33,33	33,33
PbO,SeO^2	168	100,00	100,00

C. *Selensaures Bleioxyd.* — Durch Fällen des selensauren Natrons mit salpetersaurem Bleioxyd (I, 682). — Weifses Pulver, nicht in Wasser löslich. Mitscherlich.

Blei und Iod.

A. *Iod-Blei.* — 1. Man fällt ein Bleisalz durch wässriges Hydriod, Iodkalium, oder Iodeisen. Gay-Lussac. Salpetersaures Bleioxyd durch Iodkalium. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 366). Bleizucker durch Iodkalium. Man muss überschüssigen Bleizucker vermeiden, weil sonst Bleioxyd-Iodblei mit niederfällt. Inglis, Brandes (*Ann. Pharm.* 10, 266). Fügt man zu Iodkalium nach und nach Bleizucker, so fällt das Iodblei zuerst als gelbes Pulver nieder, dann in gelben Blättchen, dem Musivgold ähnlich, und die noch etwas Iodkalium haltende Flüssigkeit wird sauer; hierzu im Ueberschuss gesetzter Bleizucker gibt blassgelbe glänzende Schuppen, Bleioxyd-Iodblei haltend. Versetzt man die Lösung von 1 Th. Iodkalium in 10 Th. Wasser mit sehr wenig Essigsäure, so erhält man bei Zusatz von Bleizucker gleich von Anfang an krystallisches Iodblei; aber bei zu viel Essigsäure bleibt es gelöst, und scheidet sich erst beim Neutralisiren derselben mit Ammoniak oder Kali ab. Die Krystalle werden um so schöner, je verdünnter die Lösungen. O. Henry (*J. Pharm.* 17, 267). — Um das Iodblei in schönen Krystallen zu erhalten, löse man 1 Th. Iodkalium in 10 Th. Wasser, füge dazu soviel Iod, dass die Flüssigkeit schwach gelbbraun erscheint, und fälle durch nach und nach zugefügte verdünnte Bleizuckerlösung. Hopff (*Kastn. Arch.* 22, 71). — Um es zu reinigen, lasse man es aus der Lösung in kochendem Wasser krystallisiren. Boullay, Brandes. — Fällt man Iodkalium durch Bleizucker, der mit Essigsäure versetzt ist, so fällt grünliches oder dunkelblaues Iodblei nieder, welches überschüssiges Iod hält, nicht durch Wasser, Weingeist oder wässriges Kali zu entziehen. Fällt man wässriges Iodeisen durch Bleizucker, so hält

der Niederschlag etwas Eisen, durch Essigsäure haltendes Wasser fast völlig zu entziehen. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 396). — 2. Auf galvanischem Wege (I, 364) in Oktaedern zu erhalten. BECQUEREL.

Pomeranzengelbes Pulver oder goldgelbe biegsame 6seitige Blättchen, BOULLAY, DENOT; kurze 6seitige Säulen, INGLIS. Spec. Gew. 6,0282 KARSTEN, 6,110 P. BOULLAY. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen rothgelb, dann ziegelroth und [133] rothbraunschwarz. O. HENRY, BRANDES. Schmilzt in stärkerer Hitze, GAY-LUSSAC, zu einer durchscheinenden rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt, BRANDES. Verdampft in starker Glühhitze. H. DAVY.

			BRANDES.	DENOT.	O. HENRY.	
			Blättrig.		Blättrig.	pulvrig.
Pb	104	45,22	44,98	44,10	50,27	52,00
J	126	54,78	55,02	54 ,85	51,15	47,38
PbJ	230	100,00	100,00	98,95	101,42	99,38

O. HENRY hat seine Analysen auf andere Weise, aber unrichtig, berechnet.

Das Iodblei entwickelt beim Schmelzen [an der Luft] Iod, und nach dem Erkalten löst sich die citronengelbe Masse nur dem gröfsern Theil nach in kochendem Wasser, während Bleioxyd-Iodblei zurückbleibt. BRANDES. Wird, in Chlorgas erhitzt, zu Chlorblei. BRANDES. — Wird durch Kochen mit Wasser und Eisen, oder noch leichter mit Zink, in Blei und sich lösendes Iodeisen oder Iodzink zersetzt. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 13, 412). — Liefert beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Natron, Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde (mit dieser am langsamsten) kohlensaures Bleioxyd, und eine Lösung von Iod-Natrium, Baryum u. s. w. BERTHEMOT. — Löst sich schon in kalter Salmiaklösung, BRETT; reichlich in heifser, worauf beim Erkalten gelbweifse Nadeln, wohl von einer Doppelverbindung, anschiefsen, BOULLAY. Färbt sich, ohne sich zu lösen, langsam in wässrigem Ammoniak, salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, schneller in kohlensaurem und schwefelsaurem Ammoniak weifs. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 331). — Wird durch wiederholtes Kochen mit Aether, welcher Iod mit pomeranzengelber Färbung auszieht, in blassgelbes Bleioxyd-Iodblei verwandelt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 22, 148). — Löst sich in 1235 Th. kaltem, in 194 Th. kochendem Wasser, DENOT; in 187 Th. kochendem, BERTHEMOT. Die Lösung ist farblos, DENOT, und die heifsgesättigte liefert beim Erkalten Krystalle von reinem Iodblei. BOULLAY. Beim Auflösen in kochendem Wasser zeigt sich etwas Iodgeruch. CAVENTOU (*J. Pharm.* 17, 266). Die Krystalle des reinen Iodblei's lösen sich völlig in Wasser, BRANDES; ist ihnen Bleioxyd-Iodblei beigemengt, so bleibt dieses zurück, CAVENTOU. Essigsäure zum Wasser vermehrt nicht die Löslichkeit des reinen Iodblei's. DENOT (*J. Pharm.* 20, 1; auch *J. pr. Chem.* 1, 425). — Das Iodblei löst sich in concentrirtem Iod-Kalium, -Natrium, -Baryum, -Strontium, -Calcium und -Magnium, und wird daraus durch Wasser völlig gefällt. BERTHEMOT. — Scheint auch in Weingeist ein wenig löslich zu sein. O. HENRY.

B. *Bleioxyd-Iodblei.* — a. PbJ,PbO. — 1. Durch Fällen von Iodkalium mit sehr überschüssigem Bleizucker. Man lässt den Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, und kocht ihn mit Wasser aus, um das freie Iodblei auszuziehen. Die pomeranzengelbe Farbe des Niederschlags geht in blasseres Gelb über, und die Flüssigkeit hält freie Essigsäure. Auch wenn man 100 Th. Iodblei mehrere Tage mit Bleizuckerlösung unter [134] Schütteln zusammenstellt, erhält man 147 bis 148 Th. Bleioxyd-Iodblei. BRANDES

(*Ann. Pharm.* 10, 269). — DENOT (*J. Pharm.* 20, 1) tröpfelt zu Bleizuckerlösung, welche der Luft ausgesetzt gewesen war, Iodkalium und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. — Als GREGORY (*J. Pharm.* 18, 24) kochende verdünnte Lösungen von Iodkalium und Bleizucker mischte, erhielt er beim Erkalten schmutzig-grüngelbe kleine Nadeln, mit einigen pomeranzengelben Krystallen von Iodblei gemengt, welches sich durch kochendes Wasser völlig entfernen liefs; die Analyse dieser Nadeln s. u.; er hält sie für Halbiodblei = Pb^2J; später gelang ihm nicht mehr die Darstellung derselben [wohl weil er den Bleizucker nicht im Ueberschuss anwandte.] — 2. Man fällt Iodkalium mit gewöhnlichem Bleiessig [welcher ungefähr 2 At. Bleioxyd auf 1 At. Essigsäure zu enthalten pflegt]. BRANDES. — Blass citronengelber Niederschlag; oder nach GREGORY grüngelbe Nadeln. — Schmilzt zwischen 300 und 350°, entwickelt weifse Nebel nebst Ioddampf, und lässt ein bernsteinfarbiges, durchsichtiges, sehr elastisches Glas, neben Bleioxyd noch etwas Iod und Kieselerde haltend. DENOT. — Wird, in Chlorgas erhitzt, zu Chlorblei. BRANDES. — Tritt an Essigsäure das Bleioxyd ab, während das Iodblei bleibt. BRANDES, DENOT. — Löst sich nicht in kochendem Wasser. Verändert sich nicht in wässrigem Iodkalium. BRANDES.

			Oder:			BRANDES.	DENOT. (1)	GREGORY.
PbJ	230	67,25	2Pb	208	60,82	60,13	60,45	62,1
PbO	112	32,75	J	126	36,84		36,88	37,9
			O	8	2,34			
PbJ,PbO	342	100,00		342	100,00			100,0

b. PbJ,3PbO. — Man fällt drittel-essigsaures Bleioxyd durch überschüssiges Iodkalium. — c. PbJ,5PbO. — Man zersetzt sechstel-essigsaures Bleioxyd durch überschüssiges Iodkalium. DENOT spricht zwar von *Acetate plompique*, doch ist ohne Zweifel das sechstel-saure Salz gemeint. — Die Verbindung b und c verhält sich beim Schmelzen wie a. DENOT. — Auch beim Kochen von Iodblei mit kohlensaurem Bleioxyd und Wasser entsteht Bleioxyd-Iodblei. DENOT.

	b.		Oder:			DENOT.
PbJ	230	50,66	3Pb	312	68,72	67,3
2PbO	224	49,34	J	126	27,76	26,6
			2O	16	3,52	3,5
PbJ,2PbO	454	100,00		454	100,00	97,4

[Nach KÜHN (*Arch. Pharm.* (2) 50, 287) ist der von Iodkalium in drittel-essigsaurem Bleioxyd erzeugte Niederschlag nicht PbJ,2PbO, sondern PbJ,PbO + HO. — Ueberschüssiges Ammoniak gibt in einer kochend heifsen Lösung von Iodblei einen weifsen Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen gelb wird und der Formel PbJ,3PbO + HO nahe kommt. W.]

C. *Hydriod-Iodblei.* — 1. Wässriges Hydriod, mit Bleifeile längere Zeit der Luft dargeboten, setzt allmälig weifse Krystalle ab, die sich beim Kochen des Ganzen lösen, und beim Erkalten schöner erscheinen. — 2. Die Lösung des Iodblei's in heifsem wässrigen Hydriod liefert beim Erkalten dieselben Krystalle. — Weifse seidenglänzende Nadeln. — Die Verbindung verliert allmälig im Vacuum oder an trockner Luft, schnell beim Erhitzen das Hydriod, und lässt Iodblei. Auch kaltes Wasser zieht das Hydriod aus, mit nur wenig Iodblei; kochendes Wasser löst das Salz vollständig, lässt [135] aber beim Erkalten Iodblei krystallisiren, während es das Hydriod gelöst behält. GUYOT (*J. Chim. med.* 12, 247).

Bei der Zersetzung des geschmolzenen Iodblei's im Kreise der Volta'schen Säule entwickelt sich zwar am +Pol Iod, doch scheint sich zugleich ein Mehrfachiodblei zu bilden, welches bei stärkerem Erhitzen Iod entwickelt. FARADAY (*Pogg.* 33, 485).

D. *Basisch unteriodigsaures Bleioxyd?* — a. *Blaues.* — Zuerst von DENOT bemerkt. — 1. Die Lösung von 1 At. Iod in 1 At. wässrigem Natron (minder passend ist kohlensaures Natron) gibt mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd einen vergänglichen violettrothen Niederschlag, welcher sich unter Wasser von selbst in Iod und ein schön blaues Pulver zersetzt — 2. Ist aber blofs $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ At. Iod in 1 At. Natron gelöst, so bildet sich sogleich der blaue Niederschlag, und die Flüssigkeit hält nur noch eine Spur Iod. — 3. Auch beim Zusammenreiben von Bleioxydhydrat und, aus Weingeist durch Wasser gefälltem, Iod erhält man eine violettrothe Masse, welche nach einiger Zeit unter Verlust von Iod blau wird. — Das blaue Pulver verliert im Vacuum kein Iod; es verändert sich nicht in Wasser und in den Lösungen von Bleizucker und Zucker; aber die schwächsten Säuren, selbst die Kohlensäure der Luft, bilden ein Bleisalz unter Freimachung von Iod. Beim Erhitzen für sich wird es, ohne Iod zu entwickeln, grüngelb, vielleicht durch Bildung von Iodblei und basisch-iodsaurem Bleioxyd. DURAND (*N. J. Pharm.* 2, 311).

b. *Violettes.* — Bleiglätte wirkt auf Iod und Wasser selbst beim Erwärmen fast gar nicht; aber reines Bleioxydhydrat gibt mit Iod und kaltem Wasser in wenigen Augenblicken eine blass violettrothe Verbindung, welche, nachdem durch Kochen das überschüssige Iod verjagt ist, gewaschen und bei abgehaltener Luft getrocknet wird. Auch kann man das Bleioxydhydrat mit weingeistigem Iod behandeln, und den Ueberschuss des Iods durch Waschen mit Weingeist entfernen. — Die blass violette Verbindung hält 83,82 Proc. (6 At.) Bleioxyd und 16,23 Proc. (1 At.) Iod. — Sie entwickelt bei starkem Glühen Sauerstoffgas und lässt Iodblei [mit Bleioxyd]. Sie zieht die Kohlensäure der Luft an, ohne Iod zu entwickeln. Stärkere Säuren machen daraus Iod frei. In Kalilauge löst sie sich allmälig. Sie wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt, und tritt an Weingeist kein Iod ab. — Um die blaue Verbindung a zu erhalten, muss man zu Bleioxydhydrat, Iod und Wasser einige Tropfen salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd fügen. JAMMES (*N. J. Pharm.* 3, 356). — [Sollte die Verbindung b = PbJ + 11PbO,JO sein, und sich die Verbindung a davon durch geringeren Gehalt an Bleioxyd unterscheiden?]

E. *Iodsaures Bleioxyd.* — Iodsäure und iodsaures Kali oder Natron fällen das salpetersaure Bleioxyd sogleich. PLEISCHL (*Schw.* 45, 18). — Weifses Pulver, nach dem Trocknen wasserfrei. Es entwickelt bei gelindem Glühen in einer Retorte viel Iod und Sauerstoffgas, und lässt 52,25 Proc. gelbbraunen Rückstand, neben Bleioxyd Iodblei haltend, das beim Auflösen in Essigsäure bleibt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 566). Es gibt mit concentrirter Salzsäure Chlorgas, Wasser, gelöstes Dreifach-Chloriod und krystallisches Chlorblei. FILHOL. $PbO,JO^5 + 6HCl = PbCl + JCl^3 + 6HO + 2Cl$. Es löst sich sehr wenig in Wasser, PLEISCHL, und etwas schwierig in Salpetersäure. RAMMELSBERG.

F. *Halb-überiodsaures Bleioxyd.* — Man fällt salpetersaures Bleioxyd durch halb-überiodsaures Natron, in der [136] kleinsten Menge warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst. Nur wenn man zur Lösung zu viel Salpetersäure anwandte, hält das Filtrat Ueberiodsäure, und liefert dann bei der Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd noch mehr Bleisalz. Auch das einfach-überiodsaure Natron fällt aus salpetersaurem Bleioxyd halb-überiodsaures Bleioxyd, und die darüberstehende Flüssigkeit hält freie Säure. — Weifses Pulver, nach dem Trocknen, oder Erwärmen, durch Wasserverlust, gelblich. — Wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, nicht in wässriger Ueberiodsäure und reinem Wasser. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 254).

Blei und Brom.

A. *Brom-Blei.* — 1. Durch Behandeln von Bleioxyd mit wässrigem Hydrobrom. Bleioxyd mit wässrigem Brom bildet zugleich Bleihyperoxyd. — 2. Durch Fällen eines Bleisalzes mit wässrigem Bromkalium. BALARD. — Nach (2) weifses Krystallpulver, BALARD; schiefst aus der Lösung in heifsem Wasser in weifsen glänzenden Nadeln an. LÖWIG. Nach scharfem Trocknen von 6,6302 spec. Gew. KARSTEN. Schmilzt in starker Hitze zu einer rothen Flüssigkeit, BALARD; gesteht, wenn die Schmelzung bei abgehaltener Luft stattfand, beim Erkalten zu einer weifsen hornähnlichen Masse, LÖWIG; stöfst beim Schmelzen an der Luft wenig weifse Nebel aus, und gesteht dann beim Erkalten zu gelbem Bleioxyd-Bromblei, BALARD. Salpetersäure entwickelt aus dem pulvrigen Bromblei Brom, Vitriolöl entwickelt Brom und Hydrobrom; dagegen zeigt nach dem Schmelzen blofs kochendes Vitriolöl zersetzende Wirkung. BALARD. Das Bromblei löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem oder in solchem, welches Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure hält. LÖWIG. Es löst sich langsam in kaltem, schnell in warmem wässrigen salz- oder salpeter-sauren Ammoniak. WITTSTEIN.

			LÖWIG.
Pb	104	57,02	59,2
Br	78,4	42,98	40,8
PbBr	182,4	100,00	100,0

B. *Bleioxyd-Bromblei.* — 1. Man glüht Bromblei an der Luft, bis es keine weifse Nebel mehr entwickelt. BALARD. — 2. Man erhitzt kohlensaures Bleioxyd-Bromblei bis zur Austreibung der Kohlensäure. LÖWIG. — 3. Man stellt Bromblei mit Bleizuckerlösung einige Tage unter Schütteln zusammen. Das Filtrat hält freie Essigsäure. BRANDES (*Ann. Pharm.* 10, 275). — Nach (1 u. 2) schön gelb, BALARD; nach (3) gelbweifs, nach völliger Entwässerung bei 140° gelblich, wird beim Erhitzen citronengelb, rothgelb, dann braunroth, nach dem Erkalten wieder gelbweifs; bis zum Schmelzen erhitzt, stöfst es dicke weifse Nebel aus, und gesteht beim Erkalten zu einer gelbweifsen, durchscheinenden, perlglänzenden Masse. Es liefert, in der Hitze durch Chlorgas zersetzt, [137] 94,921 Proc. Chlorblei, ist also = PbBr,PbO. BRANDES.

C. *Bromsaures Bleioxyd.* — 1. Nur bei concentrirten Lösungen fällt Bromsäure und bromsaures Kali aus Bleisalzen ein weifses Pulver. BALARD. — 2. Man löst kohlensaures Bleioxyd in erwärmter Bromsäure und lässt krystallisiren. RAMMELSBERG. — Kleine glänzende luftbeständige Krystalle, mit denen des Strontiansalzes isomorph. — Sie verlieren ihr Wasser nicht im Vacuum über Vitriolöl. Sie fangen bei 180° an, sich unter starker Gasentwicklung zu zersetzen, unter Bildung von braunem Bleioxyd, welches bei stärkerem Erhitzen zu rothem, dann zu gelbem reducirt wird, und, mit Bromblei verbunden, zurückbleibt. In 75 Th. kaltem Wasser löslich. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 96).

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
PbO	112	46,78	46,39
BrO^5	118,4	49,46	
HO	9	3,76	
$PbO,BrO^5 + Aq$	239,4	100,00	

D. *Kohlensaures Bleioxyd-Bromblei.* — Gleiche Atome Bromblei und kohlensaures Bleioxyd, mit Wasser gekocht, bilden eine unlösliche Verbindung, in der Hitze leicht schmelzbar, dann die Kohlensäure entwickelnd. Löwig.

Blei und Chlor.

A. *Chlor-Blei.* — *Plumbum corneum*, *Hornblei.* — Kommt als *Cotunnit* vor. — 1. Das Blei absorbirt das Chlorgas sehr langsam und ohne Feuerentwicklung. — 2. Salzsäure bildet mit Bleioxyd oder Bleisalzen Chlorblei, und gelöste Chlormetalle fällen es aus Bleisalzen als ein Krystallpulver. — 3. Mit metallischem Blei erzeugt die Salzsäure nur sehr langsam, unter Mitwirken der Luft, Chlorblei. Beim Kochen damit, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. — Nach (2) weifses Krystallpulver, *Magisterium Plumbi;* aus einer heifsen Auflösung in Wasser oder wässrigen Säuren krystallisirt, weifse, seidenglänzende, 6seitige Nadeln und Blättchen. Es schmilzt noch unter der Glühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden, weifsen, hornähnlichen Masse. Ist nach J. Davy, bei abgehaltener Luft, in heftiger Rothglühhitze nicht verdampfbar. Spec. Gew. des gefällten 5,8022, des bei abgehaltener Luft geschmolzenen 5,6824 Karsten.

			J. Davy.	Döbereiner.	Oder:			Berzelius.	Kirwan.
Pb	104	74,6	74,22	75,76	PbO	112	80,34	80,26	81,77
Cl	35,4	25,4	25,78	24,24	Cl—O	27,4	19,66	19,74	18,23
PbCl	139,4	100,0	100,00	100,00		139,4	100,00	100,00	100,00

Verdampft zum Theil, bei Luftzutritt geglüht, nebst überschüssigem Chlor, Bleioxyd-Chlorblei zurücklassend. Döbereiner (*Schw.* 17, 255). — Verwandelt sich beim Schmelzen mit [138] Schwefel zum Theil in Schwefelblei. A. Vogel. — Wird in der Glühhitze durch Kohlenoxydgas völlig in Phosgengas und Blei zersetzt. Göbel (*J. pr. Chem.* 6, 388). — Liefert mit Phosphorwasserstoffgas bei mäfsigem Erwärmen Salzsäure, Phosphor und metallisches Blei. H. Rose (*Pogg.* 24, 334). — Zerfällt mit wässriger unterchloriger Säure in Bleihyperoxyd und Chlorgas. Balard. — [Gibt, in gesättigter Chlornatriumlösung suspendirt, beim Einleiten von Chlorgas eine gelbe Lösung, die in verschlossenen Gefäfsen, selbst im Sonnenlicht, unverändert aufbewahrt werden kann, an offner Luft Chlor entwickelt und Chlorblei ausscheidet, und tropfenweise, zu vielem Wasser gesetzt, einen Niederschlag von Chlorblei und Bleihyperoxyd gibt. Alkalien fällen daraus Bleihyperoxyd. L.] Wird durch wässrige Alkalien in viertel-salzsaures Bleioxyd verwandelt. — Das Chlorblei löst sich langsam in 135 Th. Wasser von 12,5° Bischof, in weniger kochendem. Von kaltem Wasser, welches Salzsäure hält, braucht es 1636 Th., also das 12fache zur Lösung, Bischof; die wässrige Lösung wird daher durch Salzsäure gefällt, H. Rose; umgekehrt löst concentrirte Salzsäure das Chlorblei reichlich und wird durch Wasser gefällt, Gm. Auch eine, selbst verdünnte, Lösung des Chlorcalciums fällt die wässrige Lösung, so dass 1 Th. Chlorblei in 534 Th. Wasser gelöst bleibt. Bischof (*Schw.* 64, 76). Die Lösung in concentrirter Salzsäure wird nicht durch Hydrothion gefällt; bei Wasserzusatz sogleich. Wackenroder. Das Chlorblei löst sich ziem-

lich reichlich in wässrigen unterschwefligsauren Alkalien. HERSCHEL. Auch in wässrigem essigsauren Natron. Fällt man daher 190 Th. Bleizucker, in Wasser gelöst, durch 58,7 Th. Kochsalz, so fallen bloſs 43 bis 48 Th. Chlorblei nieder; das Filtrat setzt bei weiterem Abdampfen, unter Entwicklung von Essigsäure, noch das meiste Chlorblei [oder Bleioxyd-Chlorblei?] ab, so dass zuletzt nur noch 4,4 Th. gelöst bleiben. Wenig Kochsalz, zur Bleizuckerlösung gefügt, gibt einen, beim Schütteln verschwindenden Niederschlag; wenig Bleizuckerlösung, zur Kochsalzlösung gesetzt, gibt einen bleibenden; wenn aber der Kochsalzlösung essigsaures Natron beigemischt ist, gar keinen Niederschlag. ANTHON (*Repert.* 76, 229). — Das Chlorblei löst sich sehr wenig in 76procentigem Weingeist, in der Wärme nicht reichlicher, und nicht in 94procentigem. BISCHOF.

B. *Bleioxyd-Chlorblei.* — a. 3PbCl,PbO. — 4 Th. Chlorblei, mit 1 Th. Bleiglätte geglüht, liefern ein geschmolzenes, blättriges, perlgraues Gemisch, welches, mit Wasser zerrieben, zu einer voluminosen Masse aufschwillt. VAUQUELIN.

b. PbCl,PbO. — Durch Glühen von Chlorblei an der Luft, bis es keine Dämpfe mehr ausstöſst, oder durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomen Chlorblei und kohlensaurem Bleioxyd, wobei die Kohlensäure frei wird. Das Gemisch ist im geschmolzenen Zustande dunkelgelb, und wird beim Erkalten erst citronengelb, dann perlfarben und krystallisch. DÖBEREINER. Lässt man gepulvertes krystallisches Chlorblei einige Tage mit ziemlich concentrirter Bleizuckerlösung zusammen, so nimmt es unter Freimachung von Essigsäure Bleioxyd auf und bildet ein weiſses Pulver, nach dem Waschen und gelinden Trocknen 2 bis 2,5 Proc. Wasser haltend, die bei stärkerem Erhitzen unter erst gelbweiſser, dann hellgelber Färbung entweichen, worauf der Rückstand zu einer [139] dunkelgelben, weiſse Nebel ausstoſsenden Flüssigkeit schmilzt, die zu einer fast weiſsen Masse erstarrt und 55,36 Proc. Chlorblei auf 44,45 Bleioxyd hält. BRANDES (*Ann. Pharm.* 10, 273).

c. PbCl,2PbO. — *Bleierz von Mendip* oder *Mendipit.* — Gerad rhombische Säule. u : u' = 77° 33'; spaltbar nach p und u; spec. Gew. 7,077; härter als Gyps; gelbweiſs, demantglänzend, durchscheinend; verknistert beim Erhitzen und erscheint nach dem Erkalten gelber; schmilzt sehr leicht; liefert auf der Kohle vor dem Löthrohr Blei, unter Ausstoſsung saurer Dämpfe. Das bei der Analyse gefundene kohlensaure Bleioxyd, dessen Menge veränderlich ist, und die Kieselerde sind als Beimengungen zu betrachten. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 272).

[Findet sich in gröſserer Reinheit zu Brilon bei Stadtbergen, zusammen mit Kalkspath und Galmei. Von krystallischem Gefüge und deutlichem Blätterdurchgang; sehr leicht zerbrechlich. Weiſs, durchscheinend, auf den Spaltungsflächen perlglänzend. Spec. Gew. 7,0. RHODIUS (*Ann. Pharm.* 62, 373). W.]

	Mendipit.		BERZELIUS.	[RHODIUS.
PbCl	139,4	38,36	34,63	39,06
2PbO	224	61,64	55,82	60,10
PbO,CO^2	.	.	7,55	
SiO^2	.	.	1,46	
HO	.	.	0,54	
PbCl,2PbO	363,4	100,00	100,00	99,16 L.]

d. PbCl,3PbO. — *α. Trocken.* — 1. Man schmelzt 1 At. Chlorblei mit 3 At. Bleioxyd zusammen. — 2. Man schmelzt die gewässerte Verbindung. Grüngelb, von blättrigem Gefüge und blassgelbem Pulver. DÖBEREINER. — *β. Gewässert*, PbCl,3PbO + HO, oder *viertel-salz-*

saures Bleioxyd, 4PbO,HCl. — 1. Man zersetzt Chlorblei durch ein wässriges Alkali. BERZELIUS fällt in Wasser gelöstes Chlorblei durch Ammoniak. — 2. Man fällt Bleiessig durch Kochsalzlösung. BERZELIUS. — 3. Man zersetzt Kochsalzlösung durch Bleioxyd. SCHEELE zeigte, dass sich auf diese Weise aus Kochsalz das Natron abscheiden lässt. Nach VAUQUELIN (*Scher. J.* 4, 51) sind auf 1 Th. Kochsalz 7 Th. (etwas mehr als 4 At.) feingepulverte Bleiglätte nöthig. Das Gemenge, mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, wird weifs, und verdickt sich unter Aufquellen des Bleioxyds, daher wiederholter Zusatz von Wasser und Durcharbeiten nöthig ist; verdünnt man nach 4 Tagen mit Wasser und filtrirt, so hält das Filtrat blofs Aetznatron, in dem wenig Chlorblei gelöst ist, aber kein Kochsalz mehr. — Nach neueren Versuchen von ANTHON (*Repert.* 77, 105) wird selbst bei der 10fachen Menge von Bleioxyd in 12 Tagen bei öfterem Schütteln das Kochsalz nur zur Hälfte zersetzt. — Weifse lockere Masse. Geht beim Erhitzen unter Verlust von 7 Proc. Wasser in PbCl,3PbO über; tritt an Säuren Bleioxyd ab, während Chlorblei zurückbleibt. Löst sich fast gar nicht in Wasser, wenig in wässrigem Natron. VAUQUELIN.

e. PbCl,5PbO. — Durch Zusammenschmelzen von 1 At. Chlorblei mit 5 Bleioxyd. Pomeranzengelb, von hochgelbem Pulver. DÖBEREINER.

f. *Casseler Gelb.* — Wird gewöhnlich bereitet durch Schmelzen eines Gemenges von 1 Th. Salmiak mit ungefähr 10 Th. Massicot, Mennige oder Bleiweifs. Da ein Theil des Salmiaks unzersetzt verdampft, so hält die Verbindung ungefähr 7 At. Oxyd auf 1 At. Chlorblei. Ein Theil des Blei's wird hierbei durch Ammoniak reducirt. Sie ist schön gelb, und blättrig-strahlig krystallisirt.

C. *Chlorigsaures Bleioxyd.* — Man fällt chlorigsauren Baryt, welcher viel freie chlorige Säure hält und überschüssig ist, durch einfach-salpetersaures Bleioxyd, und wäscht [140] den Niederschlag mit Wasser. Ueberschüssiges salpetersaures Bleioxyd würde den Niederschlag zum Theil lösen. — Schwefelgelbe Krystallschuppen. Zersetzt sich bei 126° mit einer Art von Explosion. Entzündet Schwefelblumen, die mittelst eines Glasstabes damit zusammengerieben werden. Schwärzt sich anfangs in Hydrothiongas, wird dann sogleich weifs, durch Umwandlung in schwefelsaures Bleioxyd. Entwickelt mit einem Gemisch von Vitriolöl und gleichviel Wasser reines chlorigsaures Gas, besonders bei 40 bis 50°, und gibt 88,75 Proc. schwefelsaures Bleioxyd. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 327).

	Krystallisirt.		MILLON.
Pb	112	65,34	65,39
ClO^3	59,4	34,66	
PbO,ClO^3	171,4	100,00	

D. *Chlorsaures Bleioxyd.* — Durch Auflösen des Bleioxyds in wässriger Chlorsäure erhält man das Salz in weifsen, glänzenden Blättchen, deren Auflösung farblos ist, süfs und herb schmeckt und Lackmus nicht röthet. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 127). [Beim Erkalten einer heifsen Lösung dieses Salzes erhält man rhomboidale Säulen, die an der Luft matt und undurchsichtig werden. Sie bestehen aus $PbO,ClO^5 + HO$. Zerfliefsen auch an der Luft, aber lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen lassen sie gelbes Bleioxyd-Chlorblei von der Zusammensetzung PbO,2PbCl. WÄCHTER (*Ann. Pharm.* 52, 233). W.]

E. *Ueberchlorsaures Bleioxyd.* — Die Lösung des Bleioxyds in erwärmter wässriger Ueberchlorsäure liefert kleine Säulen von süfsem

und sehr schrumpfendem Geschmacke, in ungefähr gleichen Theilen Wasser löslich, nicht zerfliefslich. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).

F. *Kohlensaures Bleioxyd-Chlorblei.* — Kommt vor als *Hornblei* oder *Bleihornerz*. Quadratische Säulen. *Fig.* 28, 32, 33, 39 u. a. Gestalten; p : e = 123° 6'. BROOKE. Spec. Gew. 6,06; härter als Gyps; farblos, durchscheinend. — Kocht man 1 At. kohlensaures Bleioxyd mit 1 At. (oder mehr) Chlorblei und mit Wasser, so verliert das Wasser bald seinen süfsen Geschmack, indem das Chlorblei durch Verbindung mit dem kohlensauren Bleioxyd unauflöslich gemacht wird. — Weifses, schweres Pulver. — Die natürliche und die künstliche Verbindung schmilzt sehr leicht, und verwandelt sich bei höherer Temperatur, unter Kochen und Verlust von 7,75 Proc. Kohlensäure, in das Bleioxyd-Chlorblei b. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 251), BERZELIUS (*Syst. d. Mineral.* 241).

	Hornblei.		KLAPROTHS Analyse, neu berechnet.
PbCl	139,4	50,99	53,83
PbO	112	40,96	42,90
CO^2	22	8,05	6,00
PbCl + PbO,CO^2	273,4	100,00	102,73

G. *Phosphorigsaures Bleioxyd-Chlorblei.* — Bleisalze fällen aus, in Wasser gelöstem und mit einem Alkali neutralisirten, Dreifach-Chlorphosphor eine Verbindung von phosphorigsaurem Bleioxyd und Chlorblei, aus welcher kochendes Wasser letzteres aufnimmt. BERZELIUS.

H. *Phosphorsaures Bleioxyd-Chlorblei.* — PbCl + 3(3PbO, cPO^5). — Hierher gehört das *Buntbleierz* (*Grünbleierz* und [141] *Braunbleierz*). X-System 6gliedrig. *Fig.* 131, 135, 137, 138 u. a. Gestalten. r : r^3 = 81° 46'; r : σ = 130° 53'. Wenig spaltbar nach r und σ. HAUY. Spec. Gew. 6,9 bis 7,0; von der Härte des Apatits. Verschieden gefärbt, fettglänzend, durchscheinend. Leicht schmelzbar, erstarrt beim Erkalten unter lebhaftem Erglühen zu einer eckigen Krystallmasse. Liefert, mit kohlensaurem Natron auf der Kohle geschmolzen, Blei. Seine Lösung in Salpetersäure trübt salpetersaures Silberoxyd. — Das Chlorblei ist in einigen dieser Erze zum Theil durch Fluorcalcium vertreten, und das drittel-phosphorsaure Bleioxyd durch drittel-phosphorsauren Kalk, oder drittel-arsensaures Bleioxyd. Die kalkhaltigen Erze kann man mit FUCHS als Gemische von Apatit und Buntbleierz betrachten. Die arsenhaltenden schmelzen auf der Kohle vor dem Löthrohr unter Reduction von Blei. H. ROSE.

	Buntbleierz.		WÖHLER. a	b	c	d
10PbO	1120	82,26	82,29	80,55	82,46	75,59
Cl—O	27,4	2,01	1,98	1,99	1,95	1,89
$3cPO^5$	214,2	15,73	15,73	14,13	15,50	1,32
AsO^5	. . .	. . .	. .	2,30	Spur	21,20
Fe^2O^3	. . .	. . .	Spur	. .	Spur	Spur
CuO	. . .	. . .	. .	Spur		
	1361,6	100,00	100,00	98,97	98,91	100,00

Oder:			KERSTEN. e	f	g
PbCl	139,4	10,24	10,09	10,08	9,92
CaF	. . .	. . .	. .	0,13	0,14
3(3PbO.cPO^5)	1222,2	89,76	89,91	89,11	89,17
3CaO,cPO^5	. . .	. . .	. .	0,68	0,77
Fe^2O^3	. . .	. . .	Spur		
	1361,6	100,00	100,00	100,00	100,00

	K e r s t e n.		
	h		k
PbCl	9,66	10,64	10,84
CaF	0,22	0,25	1,09
$3(3PbO,cPO^5)$	89,27	81,65	77,02
$3CaO,cPO^5$	0,85	7,46	11,05
Fe^2O^3	.	.	. Spur
	100,00	100,00	100,00

a ist Grünbleierz von Tschoppau. — b. Weifse Varietät von Tschoppau. — c. Erz von Leadhills, in morgenrothen 6seitigen Säulen. — d. Erz von Johanngeorgenstadt, in wachsgelben zugespitzten Säulen. Wöhler. — e. Krystallisirtes Braunbleierz von Poullaouen. — f. Dessgl. aus England. — g. Dessgl. von Bleistadt, von 7,009 spec. Gew. — h. Dessgl. von Mies, von 6,983 spec. Gew. — i. Traubiges Braunbleierz von Mies, von 6,444 spec. Gew. — k. Traubiges Braunbleierz von Grube Sonnenwirbel bei Freiberg, von 6,092 spec. Gew. (Breithaupts *Polysphärit*). Kersten (*Schw.* 62, 1). — In Breithaupts *Hedyphan*, von Longbanshyttan, von 5,496 spec. Gew., fand Kersten: PbCl 10,29, — $3CaO,PbO^5$ 15,51, — $3CaO,AsO^5$ 12,98, — $3PbO,AsO^5$ 60,10 (Verlust 1,12). — In einem pomeranzengelben Phosphorbleierz von Wanlock-head fand Vernon (*Phil. Mag. Ann.* 1, 321; auch *Schw.* 52, 187): PbCl 10,07, — $3PbO,cPO^5$ 87,66, — PbO,CrO^3 1,20, — Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd, Wasser und verbrennliche Materie 0,40.

[Dieselbe Verbindung, verbunden mit 1 At. Wasser, entsteht als in Wasser unlöslicher Niederschlag, wenn man eine kochende Lösung von Chlorblei in eine ebenfalls kochende Lösung von phosphorsaurem Natron giefst und von dem letzteren einen Ueberschuss lässt. Von Salpetersäure wird er in salpeter-phosphorsaures Bleioxyd verwandelt. Seine Zusammensetzung ist $3(3PbO,PO^5) + PbCl + HO$. — Giefst man dagegen eine kochende Lösung von phosphorsaurem Natron in überschüssige Chlorbleilösung, so erhält man einen Niederschlag, welcher nach Heintz aus $2(3PbO,PO^5) + PbCl$, nach Gerhardt (*N. Ann. Chim. Phys.* 22, 505) aus $2Pb,HO,PO^5 + PbCl$ besteht. — Dieselbe Verbindung wird beim Fällen eines phosphorsauren Salzes in Gegenwart eines Chlormetalls entstehen. W.]

I. *Chlorblei-Schwefelblei.* — Fällt man ein Bleisalz, z. B. wässriges Chlorblei, durch ein Gemisch von Hydrothionwasser und Salzsäure, so entsteht ein erst gelbrother, dann rother Niederschlag, ungefähr 56 Proc. (3 At.) Schwefelblei auf 44 Proc. (2 At.) Chlorblei haltend. Er verwandelt sich [142] durch überschüssiges Hydrothionwasser unter Schwärzung in reines Schwefelblei; auch durch Kochen mit Wasser, welches das Chlorblei auszieht; auch schwärzt er sich durch Kali, welches das Chlor entzieht. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 27). — Leitet man durch eine Lösung von ½ Th. Bleizucker in 100 Th. Wasser, mit 10 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. versetzt, Hydrothiongas, so entsteht ein schön kermesinrother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei. — Hält die Lösung 1 Th. Bleizucker, 112 Wasser und 14 concentrirte Salzsäure, so bewirkt Hydrothion einen gelben Niederschlag, welcher an kochendes Wasser das Chlorblei abtritt, während schwarzes Einfach-Schwefelblei bleibt. — Wendet man statt der 14 Th. concentrirter Salzsäure 14 Th. eines vor 2 Tagen bereiteten und Untersalpetersäure haltenden Gemisches von 2 Th. concentrirter Salzsäure und 1 Salpetersäure an, so bewirkt Hydrothion erst nach einiger Zeit einen zuerst gelbrothen, dann zinnoberrothen körnigen Niederschlag. (Längeres Durchleiten von Hydrothiongas würde den Niederschlag erst kermesinroth, dann braun und schwarz färben.) Der körnige Niederschlag geht durch Kochen mit Wasser, welches viel Chlorblei auszieht, in ein braunrothes lockeres Pulver über, welches sich dann nicht weiter verändert, aber beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre unter Entwicklung

von Schwefel und Hydrothion zu einer braunen Masse schmilzt. Hiernach hatte die Untersalpetersäure aus dem Hydrothion Schwefel gefällt, und der rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Chlorblei mit Mehrfach-Schwefelblei. REINSCH (*Repert.* 56, 183; *J. pr. Chem.* 13, 130).

K. *Schwefelsaures Bleioxyd-Chlorblei.* — 1 At. Chlorblei schmilzt leicht und dünn mit 1, 2 oder 4 At. schwefelsaurem Bleioxyd zusammen. Bei 1 At. schwefelsaurem Bleioxyd erhält man einen weifsen, krystallischen, wenig blasigen Schmelz; bei 2 oder 4 At. einen wenig krystallischen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 298).

L. *Chlorblei-Iodblei.* — Kalte Salzsäure wirkt nicht merklich auf Iodblei; kochende löst es mit blassrothgelber Farbe, und gibt beim Erkalten blassgelbe 4seitige Nadeln, aus welchen Wasser allmälig das Chlorblei auszieht. LABOURÉ (*N. J. Pharm.* 4, 328).

Blei und Fluor.

A. *Fluor-Blei.* — Die Flusssäure greift bei keiner Temperatur unter ihrem Siedpuncte das Blei an. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Man fällt Bleiessig oder Bleizuckerlösung durch Flusssäure, SCHEELE, GAY-LUSSAC u. THENARD, oder behandelt kohlensaures Bleioxyd mit Flusssäure, BERZELIUS, oder mit einem flusssauren Alkali, SCHEELE. — Weifses, nicht krystallisches Pulver, SCHEELE, leicht schmelzbar, dann zu einer gelben Masse erstarrend, BERZELIUS. — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen, entwickelt dagegen an der Luft, oder beim Hinzutreten von Wasserdampf Flusssäure. BERZELIUS. — Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefel in einer Glasretorte in Schwefelblei und in schwefligsaures und Fluorsilicium-Gas. Phosphor und Iod wirken kaum ein. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 33). — Vitriolöl entwickelt daraus schon in der Kälte Flusssäure. GAY-LUSSAC u. THENARD. Wässriges Ammoniak entzieht so viel Säure, dass die folgende Verbindung entsteht. Das Fluorblei löst sich sehr wenig in [143] Wasser und nicht reichlicher in wässriger Flusssäure, BERZELIUS (*Pogg.* 1, 31); in gröfserer Menge wird es von Salz- und Salpeter-Säure aufgenommen, GAY-LUSSAC u. THENARD, bei deren Abdampfen es zersetzt wird, BERZELIUS.

B. *Bleioxyd-Fluorblei.* — 1. Man zersetzt Fluorblei durch wässriges Ammoniak. — 2. Man schmelzt ein Fluor-Alkalimetall mit Bleioxyd und laugt die gepulverte Masse mit Wasser aus, wobei es zurückbleibt. — Schmeckt zusammenziehend. Löst sich, nach Entfernung der salzhaltigen Flüssigkeit, in reinem Wasser auf. Die Lösung setzt an der Luft eine aus kohlensaurem Bleioxyd und Fluorblei bestehende Rinde ab. BERZELIUS.

C. *Fluor-Boronblei.* — PbF,BF^3. — Man fügt zu 4fach-flusssaurer Boraxsäure so lange in kleinen Portionen kohlensaures Bleioxyd, bis ein Niederschlag entsteht. Durch Erkälten der zur Syrupdicke abgedampften Lösung erhält man lange Nadeln; durch langsames Verdunsten kurze, 4seitige Säulen oder Tafeln. Schmeckt süfs zusammenziehend, hinterher säuerlich. Wird durch längeres Kochen mit Wasser oder Weingeist in ein sich auflösendes *saures* und in ein zurückbleibendes *basisches Salz*, welches ein weifses Pulver ist, zersetzt. Eine andere, leicht schmelzbare, basische Verbindung erhält man durch Erhitzen des Fluor-Boronblei's mit Bleioxyd. Aus dieser nimmt Wasser

ein basisches Bleisalz auf, dessen Auflösung durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Berzelius.

D. *Fluorblei-Chlorblei.* — PbCl,PbF. — 1. Man fällt wässriges Fluornatrium durch eine kochende wässrige Lösung des Chlorblei's. — 2. Man fällt eine wässrige Lösung von 2 Th. Fluornatrium und 3 Kochsalz durch Bleizucker. — Weifses Pulver, in der Hitze ohne Verlust von Wasser oder Säure schmelzend. Löst sich wenig in Wasser, und zwar ohne Aenderung des Bestandtheilverhältnisses im zurückbleibenden Theile. Löst sich leicht in Salpetersäure. Berzelius.

Blei und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaures Bleioxyd.* — a. *Viertel.* — Man kocht ungefähr 12 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben 1 Th. einfach-salpetersaures Bleioxyd mit $1\frac{1}{2}$ Th. oder mehr Blei und ungefähr 50 Wasser, filtrirt und kühlt zum Krystallisiren ab. Berzelius (*Gilb.* 40, 194 u. 200; 46, 156), Chevreul (*Ann. Chim.* 83, 72; Ausz. *Gilb.* 46, 176). Die Lösung färbt sich beim Kochen zuerst gelb, durch Bildung des gelben Salzes B, b, hierauf entfärbt sie sich und gibt beim Erkalten das gewünschte Salz. Chevreul. Bei zu kurzem Kochen erhält man ziegelfarbige Nadeln, durch das Salz B, a verunreinigt. Chevreul, Peligot. — Die Bildung des Salzes erfolgt nach Berzelius und Chevreul auch bei völlig abgehaltener Luft, und unter einiger Stickoxydentwicklung. Der Vorgang ist also wohl folgender: $5(PbO,NO^5) + 11Pb = 4(4PbO,NO^3) + NO^2$. Hiernach kommen auf 5 . 166 Th. (5 At.) salpetersaures Bleioxyd 11 . 104 [144] (11 At.) Blei = 100 Th. : 138 Th. Nach Chevreul nehmen 100 Th. salpetersaures Bleioxyd bei sehr langem Kochen 135, und nach Berzelius 127 Th. Blei auf, was obiger Formel entspricht. 830 Th. salpetersaures Bleioxyd müssten nach der Formel 1980 Th. Salz liefern, Chevreul erhielt ungefähr 1797 Th.

Blass fleischrothe, seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln, Chevreul; blass rosenrothe Nadeln, bei raschem Abkühlen der Lösung weifses Pulver, Peligot. Reagirt stark alkalisch; ist in trocknem Zustande luftbeständig. — Verliert sein Wasser erst über 100°. Peligot. Verliert schon bei 100° etwas Säure, beim Glühen alle, Chevreul, und zwar ohne Schmelzung, Berzelius. Fällt man aus der Lösung einen Theil des Oxyds durch Schwefel- oder Kohlen-Säure, so wird sie gelb; aus 100 Th. des gelösten Salzes fällt kohlensaures Gas 34,8 Th. Oxyd. Chevreul. Löst man das Salz in kalter Salpetersäure, oder conc. Essigsäure, die man allmälig zufügt, dass keine Erhitzung eintritt, so erhält man ohne Entwicklung eines Gases eine gelbe Flüssigkeit. Die essigsaure Lösung von 100 Th. Salz, mit Bleihyperoxyd geschüttelt, nimmt 49,5 Th. auf, unter Verwandlung des salpetrigsauren Bleioxyds in salpetersaures. Peligot. Das Salz löst sich in 143 Th. Wasser von 25°, in 33 kochendem, Chevreul; in 1250 Th. kaltem Wasser, in 34,5 kochendem. Peligot.

			Berzelius.	Peligot.	Chevreul.
4PbO	448	90,50	90,38	90,52	90,1
NO^3	38	7,68	7,74	9,31	9,9
HO	9	1,82	1,88	1,93	
$4PbO,NO^3 + Aq$	495	100,00	100,00	101,76	100,0

Peligot fand im Salze 3,43 Stickstoff; dies gibt 9,31 salpetrige Säure (14 : 38 = 3,43 : 9,31).

⌈b. *Drittel?* Man kocht das pomeranzengelbe Salz B, a einige Stunden mit metallischem Blei. Bromeis (*Ann. Pharm.* 72, 50). Concentrisch gruppirte feine

Krystallnadeln, bald von ziegelrother, bald von grüner Farbe und zuweilen von verschiedenen Mitteltönen zwischen diesen beiden Farben. — Der Bleigehalt dieses Salzes schwankt zwischen 89,57 und 89,34 Proc., der Stickstoff zwischen 3,92 und 3,56, das Wasser zwischen 0,93 und 0,35. BROMEIS hält es für wasserfrei, GERHARDT meint, dass der von BROMEIS gefundene wechselnde Wassergehalt ein Beweis sei, dass das Salz nicht ganz rein war.

c. *Halb.* Man kocht das Salz B, b kurze Zeit mit metallischem Blei. Beim Erkalten setzt sich das halbsaure Salz auf den Krystallen des untersalpetersauren Bleioxyds in goldgelben Nadeln ab, welche rechtwinklige Säulen mit rhombischen Pyramiden an den Enden sind, an denen sich einspringende Winkel finden, welche von einer Zwillingsbildung herrühren. BROMEIS.

			BROMEIS.	
$2PbO$	224	82,65	82,45	82,47
NO^3	38	14,02	12,92	13,71
HO	9	3,33	3,87	3,53
$2PbO,NO^3+Aq$	271	100,00	99,24	99,71

W.]

d. *Einfach.* — Man leitet durch die Lösung von a in heifsem Wasser kohlensaures Gas, welches $^3/_4$ des Bleioxyds fällt, und lässt das gelbe Filtrat freiwillig, CHEVREUL, oder im Vacuum verdunsten, PELIGOT. Beim Abdampfen in der Wärme entweicht salpetrige Säure. CHEVREUL. — Gelbe lange Säulen, PELIGOT, gelbe Blättchen, CHEVREUL. Sehr leicht zersetzbar; sehr leicht in Wasser löslich. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 77, 87; auch *Ann. Pharm.* 39, 338).

B. *Untersalpetersaures Bleioxyd.* — a. *Zweisiebentel*, oder *Viertel?* — 1. Man kocht die Lösung des Salzes B, c mit Bleioxyd. — 2. Man kocht 166 Th. (1 At.) salpetersaures Bleioxyd mit 156 Th. ($1^1/_2$ At.) Blei und sehr viel Wasser, und lässt das gelbe Filtrat zum Krystallisiren erkalten. Es entwickelt sich hierbei immer Stickoxydgas. Bei mehr als 2 At. Blei und längerem Kochen erhält man eine farblose Lösung von viertel-salpetrigsaurem Bleioxyd, und bei kürzerem Kochen eine blassgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein Gemenge der Salze B, a und B, b anschiefsen lässt, durch kochendes Wasser, welches letzteres Salz auszieht, scheidbar. PELIGOT. Betrachtet man das Salz als viertel-saures, so möchte die Formel bei seiner Bildung sein: $3(PbO,NO^5) + 5Pb = 2(4PbO,NO^4) + NO^2$; bei der von PELIGOT vorgezogenen Annahme, es [145] sei $^2/_7$-saures Salz, ist nicht wohl eine Formel aufzufinden. — Pomeranzengelbe Säulen, welche ihr Wasser erst über 100° verlieren. — Sie lösen sich in concentrirter Essigsäure, welche man allmälig zufügt, damit keine Erhitzung eintritt, ohne Entwicklung eines Gases; die gelbe Lösung von 100 Th. Salz löst 27 Th. Bleihyperoxyd unter Entfärbung und Bildung von salpetersaurem Bleioxyd auf. Bei der Zersetzung des Salzes durch Barytwasser erhält man salpetersauren und salpetrigsauren Baryt. Die Krystalle lösen sich in 1250 Th. kaltem, in 34 Th. kochendem Wasser. PELIGOT.

Krystallisirt. Berechnung 1.			PELIGOT.	Berechnung 2.		
$7PbO$	784	86,82	86,64	$4PbO$	448	87,50
$2NO^4$	92	10,19	10,41	NO^4	46	8,98
$3HO$	27	2,99	3,03	$2HO$	18	3,52
$7PbO,2NO^4 + 3Aq$	903	100,00	100,08	$4PbO,NO^4 + 2Aq$	512	100,00

PELIGOT fand 3,17 Proc. Stickstoff; dies gibt 10,41 Untersalpetersäure (14 : 46 = 3,17 : 10,41). — BERZELIUS erhielt beim längeren Kochen von 1 Th. salpetersaurem Bleioxyd mit $1^1/_2$ Th. Bleiblech und 50 Wasser und Erkälten bald Kry-

stalle des blassrothen Salzes A, a, bald ziegelfarbige Nadeln. Diese bilden sich, wenn man nicht lange genug kocht, und bestehen nach PELIGOT aus dem blassrothen Salz A, a und dem pomeranzengelben B, a, welche sich durch Behandeln mit unzureichenden Mengen kochenden Wassers, wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit, einigermafsen scheiden lassen. — Beim Erhitzen von 1 Th. salpetersaurem Bleioxyd mit 1¼ (2 At.) Blei und 50 Wasser, bis sich das Blei fast völlig gelöst hatte, erhielt BERZELIUS beim Erkalten ziegelrothe Schuppen, und beim Abdampfen der Mutterlauge dasselbe Salz in ziegelrothen farrenkrautartigen Pusteln, neben dem gelben Salze B, b.

[Nach BROMEIS entstehen beim Kochen von salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Blei noch 2 andere pomeranzengelbe Salze: 1. eine Verbindung von salpeter- und untersalpeter-saurem Bleioxyd von der Zusammensetzung $4PbO,NO^4 + 3PbO,NO^5 + 3HO$, oder $PbO,NO^4 + 6PbO,NO^5 + 3HO$, pomeranzenfarbene Säulen ohne Glanz; 2. eine Verbindung von salpetrigsaurem mit unteralpetersaurem Bleioxyd von der Formel $3PbO,NO^3 + 4PbO,NO^4 + 3HO$ in pomeranzenfarbenen Krystallen mit gröfserem Glanz und gröfserem Flächenreichthum. — Die Analysen der drei pomeranzenfarbenen Salze kommen übrigens einander so nahe, dass man kaum glauben kann, dass sie wirklich verschieden sind, und die geringen Verschiedenheiten einen anderen Grund als zufällige Verunreinigungen haben. Die gröfsten Unterschiede im Bleigehalt sind 86,02 und 87,92 Proc. (Vergl. GERHARDT (*Compt. rend. trav. Chim.* 6, 166.) W.]

b. *Halb.* — Zuerst von PROUST erhalten, der es als ein salpetersaures Bleisuboxyd betrachtete; von BERZELIUS als halb-salpetrigsaures Bleioxyd angesehen. — Die Lösung von 100 Th. (1 At.) salpetersaurem Bleioxyd in Wasser, mit 78 Th. (etwas über 1 At.) Bleiblech einige Stunden zwischen 70 und 75° erwärmt, färbt sich gelb, und setzt beim Erkalten die gelben Schuppen des Salzes ab. Die Einwirkung beginnt zwischen 50 und 55°, erfolgt aber zwischen 70 und 75° rascher; über 80° zersetzt sich wieder ein Theil des Salzes unter Entwicklung von Stickoxydgas. Im Anfange des Erhitzens setzen sich auch Krystalle von halb-salpetersaurem Bleioxyd ab. BERZELIUS. — PELIGOT nimmt auf 100 Th. (1 At.) salpetersaures Bleioxyd 63 Th. (1 At.) Blei, $PbO,NO^5 + Pb = 2PbO,NO^4$. Hat sich dem krystallisirten Salze wegen zu vielen Blei's und zu langen Kochens pomeranzengelbes Salz B, a beigemengt, so behandelt er es mit wenig heifsem Wasser, worin das gelbe Salz B, b löslicher ist, und lässt es krystallisiren. — CHEVREUL kocht das wässrige salpetersaure Bleioxyd mit überschüssigem Blei nur so lange, bis die Flüssigkeit gelb ist; doch gibt er an, dass sich so kein reines Salz erhalten lässt, weil sich ihm bei zu kurzem Kochen halb-salpetersaures Bleioxyd, bei zu langem viertel-salpetrigsaures beimischt. Nach BERZELIUS erhält man bei 78 Blei auf 100 salpetersaures Bleioxyd nach völliger Lösung des Blei's blofs das gelbe Salz, nicht mit ziegelrothem gemengt; nach PELIGOT mengt sich aber auch bei diesem Verhältnisse schon Salz B, a bei. — 2. Leitet man die aus rauchender Salpetersäure beim Erhitzen aufsteigenden Dämpfe durch in Wasser vertheiltes feines Bleioxyd, so wird es weifs, und löst sich dann völlig zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche [146] beim Abdampfen viel seidenglänzende Schuppen von salpetrigsaurem [oder untersalpetersaurem?] Bleioxyd, nebst wenig salpetersaurem liefert. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 19, 179).

Gelbe glänzende Blätter und lange platte Nadeln. Sie bläuen Lackmus, BERZELIUS, schmecken schwach süfs und schrumpfend, CHEVREUL, und zeigen 2 Axen doppelter Strahlenbrechung, HERSCHEL. — Das Salz verliert sein Wasser erst über 100°. PELIGOT. Es verliert schon bei 100° etwas Säure, und wird bei stärkerem Erhitzen teigig und dunkler. CHEVREUL. Beim Erhitzen entwickelt es ohne Schmelzung wässrige Säure und rothe Dämpfe. BERZELIUS. Es entwickelt mit erwärmten stärkeren Säuren rothe Dämpfe. BERZELIUS, CHEVREUL. Es löst sich in kalter concentrirter Essigsäure, die man, um Erhitzung zu vermeiden, allmälig zufügt, ohne Zersetzung, mit gelber Farbe. 100 Th. Salz, in

Essigsäure gelöst, lösen 44 Th. Bleihyperoxyd auf; bei der Zersetzung des Salzes durch Barytwasser erhält man salpetrigsauren und salpetersauren Baryt. PELIGOT. Löst man das nach (1) erhaltene Salz in kochendem Wasser, so schiefsen beim Erkalten gelbe Blätter an; die Mutterlauge, abgedampft und erkältet, liefert blassgelbe Schuppen, und zuletzt, neben gelben Krystallen, auch weifse körnige; auch findet sich in der Mutterlauge, nachdem durch durchgeleitete Kohlensäure ein Theil des Bleioxyds gefällt wurde, salpetersaures Bleioxyd. CHEVREUL. — Das Salz löst sich in 80 Th. Wasser von 25°, in 10,6 kochendem; die gelbe Lösung wird durch Kohlensäure getrübt. CHEVREUL. Die Lösung liefert nur bei sehr langem Kochen mit Bleioxyd, welches sogleich weifslich und flockig wird, das blassrothe Salz A, a. CHEVREUL.

			PELIGOT.	BERZELIUS.	CHEVREUL.
2PbO	224	80,28	79,90	80,0	80,00 bis 80,5
NO^4	46	16,50	16,33	NO^3 13,6	17,16
HO	9	3,22	3,33	6,4	2,84
$2PbO,NO^4 + 4\,Aq$	279	100,00	99,56	100,0	100,00

PELIGOT fand im Salze 4,97 Proc. Stickstoff.

BERZELIUS zersetzte die Lösung des halbsauren Salzes B, b durch soviel Schwefelsäure, dass die Hälfte des Bleioxyds niederfiel, und erhielt beim Verdunsten des gelben Filtrats im Vacuum citronengelbe Oktaeder, 5,7 Proc. Wasser haltend, welche er als einfach-salpetrigsaures Bleioxyd betrachtete. Diese hält PELIGOT für ein Gemisch von einfach-salpetersaurem und einfach-salpetrigsaurem Bleioxyd. — CHEVREUL leitete durch die wässrige Lösung des halb-untersalpetersauren Bleioxyds so lange Kohlensäure, als Bleioxyd niederfiel. Das Filtrat entwickelte beim Abdampfen rothe Dämpfe, und lieferte weifse Nadeln von halb-salpetersaurem Bleioxyd, nebst gelbweifsen Schuppen, die dieses Salz nebst halb-salpetrigsaurem [untersalpetersaurem] Bleioxyd hielten; hierauf gelbe Oktaeder, aus halb-salpetrigsaurem [untersalpetersaurem] und einfach-salpetersaurem Bleioxyd bestehend.

[GERHARDT betrachtet die beiden soeben beschriebenen Salze nicht als untersalpetersaure, sondern als Verbindungen von salpetrig- und salpetersaurem Bleioxyd. Denn setzt man zu dem soeben beschriebenen halbsauren Salze eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht sogleich ein Niederschlag von salpetrigsaurem Silberoxyd. — Hiernach wären die bei der Einwirkung von metallischem Blei auf einfach-salpetersaures Bleioxyd zuerst entstehenden gelben Schuppen aus halb-salpetrigsaurem und halb-salpetersaurem Bleioxyd zusammengesetzt: $2(2PbO,NO^4HO) = 2PbO,NO^3,HO + 2PbO,NO^5,HO$ und ihre Entstehungsweise lässt sich ausdrücken durch $2(PbO,NO^5) + 2Pb + 2HO = 2PbO,NO^3,HO + 2PbO,NO^5,HO$.

Wenn die Einwirkung des metallischen Blei's noch weiter geht, so wird eine neue Menge salpetersaures Salz desoxydirt und es entsteht das pomeranzenfarbene Salz, welches gleichfalls als ein Doppelsalz mit gröfserem Gehalte an Base betrachtet werden kann. $7PbO,2NO^4 = 4PbO,NO^3 + 3PbO,NO^5$. Zuletzt wird das in diesen Salzen enthaltene salpetersaure Salz auch noch desoxydirt und eines der basischen salpetersauren Salze A, a oder A, c erhalten. GERHARDT (*Compt. rend. trav. Chim.* 6, 168). W.]

C. *Salpetersaures Bleioxyd.* — a. *Sechstel.* — Durch Fällung des einfach-salpetersauren Bleioxyds mit Ammoniak und 12stündige Digestion des gewaschenen Niederschlags mit Ammoniak. — Weifses Pulver, von schwach schrumpfendem Geschmacke. — Entwickelt bei mäfsiger Hitze Wasser, und erscheint dann gelb, aber beim Erkalten wieder weifs; lässt [147] beim Glühen gelbes pulveriges Bleioxyd. In Wasser fast unlöslich. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
6PbO	672	91,43	90,80
NO^5	54	7,35	7,37
HO	9	1,22	1,83
$6PbO,NO^5 + Aq$	735	100,00	100,00

b. *Drittel*. — Man fällt die Lösung des einfach-sauren Salzes durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak, digerirt in verschlossener Flasche, tröpfelt einfach-saures Salz hinzu, digerirt wieder, tröpfelt wieder hinzu u. s. f., bis im Gemisch nur noch ein schwacher Ueberschuss von Ammoniak bleibt, nicht durch den Geruch, sondern blofs durch die Nebel mit darübergehaltener Salzsäure bemerkbar. Hierauf wird der Niederschlag bei abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet. — Weifses Pulver. — Verliert beim schwachen Erhitzen das Wasser und wird gelb, beim Erkalten wieder weifs; lässt beim stärkeren Erhitzen Bleioxyd als citronengelbes Pulver. Löst sich wenig in reinem Wasser, nicht in solchem, welches verschiedene, weiter nicht zersetzend wirkende, Salze gelöst enthält. Berzelius.

			Berzelius.
6PbO	672	83,27	82,98
$2NO^5$	108	13,38	13,52
3HO	27	3,35	3,50
$2(3PbO,NO^5) + 3$ Aq	807	100,00	100,00

c. *Halb*. — 1. Man kocht 1 Th. einfach-saures Salz mit 1 Th. Bleioxyd und mit Wasser, filtrirt und lässt krystallisiren. Chevreul (*Ann. Chim.* 83, 70). — 2. Man erhitzt das einfach-saure Salz mit Bleiweifs und Wasser, filtrirt kochend und erkältet. Die Kohlensäure entwickelt sich so lebhaft, wie wenn freie Salpetersäure vorhanden wäre; auch bei grofsem Ueberschuss von Bleiweifs entsteht kein basischeres Salz, denn halb-salpetersaures Bleioxyd wirkt nicht mehr zersetzend auf Bleiweifs. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 79, 107: auch *J. pr. Chem.* 25, 486). — 3. Man fällt das einfach-saure Salz durch nur soviel Ammoniak, dass nicht alles Bleioxyd niederfällt. Berzelius (*Gilb.* 46, 142). — 4. Beim Kochen des einfach-sauren Salzes mit Zinkoxyd schiefst aus dem Filtrat das halb-saure Salz an. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 58, 191). — Das Salz schiefst beim Erkalten der heifsen wässrigen Lösung in weifsen Körnern und perlglänzenden Blättchen und Nadeln von schwach süfsem und schrumpfendem Geschmack an. Sie lassen bei gelindem Glühen Mennige, die bei stärkerem zu gelbem Oxyd wird. Berzelius (*Pogg.* 19, 312). Sie verlieren bei 100° nur wenig Wasser, erst zwischen 160 und 190° langsam alles; bei 200° wird das Salz gelb und entwickelt rothe Dämpfe. Pelouze. — Kohlensäure entzieht dem Salze die Hälfte des Oxyds. Chevreul. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, viel mehr in kochendem. Berzelius, Pelouze.

[148]

	Berechnung 1.		Berzelius.	Chevreul.	Berechnung 2.			Pelouze.
2PbO	224	80,58	80,5	80,14	2PbO	224	78,05	78,0
NO^5	54	19,42	19,5	19,86	NO^5	54	18,81	19,0
					HO	9	3,14	3,1
$2PbO,NO^5$	278	100,00	100,0	100,00	+ Aq	287	100,00	100,1

Nach Berzelius und Chevreul sind die Krystalle wasserfrei, bis auf Verknisterungswasser, welches beim Erhitzen mit Heftigkeit entweicht; nach Persoz und Pelouze halten sie 1 At. Krystallwasser.

d. *Einfach*. — *Bleisalpeter*. — Erwärmte, verdünnte Salpetersäure löst das Blei nur langsam unter Salpetergasentwicklung; durch Auflösen des Oxyds erhält man dieselbe Verbindung. — X-System regulär. *Fig.* 1, 2, 4, 13 u. 20; auch in Zwillingskrystallen, wie beim Spinell. Haidinger (*Edinb.*

J. of Sc. 1, 102), Wackernagel (*Kastn. Arch.* 5, 295). Spec. Gew. 4,3998 Karsten. Die Krystalle zeigen muschligen, keinen blättrigen Bruch; sind härter als Alaun, weifs und fettglänzend. Haidinger.

			Döbereiner.	Svanberg.	Berzelius.	Chevreul.
PbO	112	67,47	67,6	67,403	67,2225	67
NO^5	54	32,53	32,4	32,597	32,7775	33
PbO,NO^5	166	100,00	100,0	100,000	100,0000	100

Entwickelt in der Glühhitze unter Verknistern Sauerstoffgas und Untersalpetersäure und lässt Bleioxyd. Glüht man das Salz im Silbertiegel nicht bis zur völligen Zersetzung, bis es sich mit einer metallischen Haut überzogen hat, und kocht die erkaltete Masse mit Wasser aus, so setzt das Filtrat beim Erkalten halb-salpetersaures Bleioxyd ab, und die Mutterlauge setzt beim Abdampfen metallisches Blei ab, während salpetersaures Bleioxyd gelöst bleibt. Hess (*Pogg.* 12, 262). — Verpufft auf glühenden Kohlen mit glänzenden Funken; verpufft schwach beim Reiben mit Schwefel. Durch Tränken von Zunder, Fliefspapier u. s. w. mit einer verdünnten Lösung des Salzes und Trocknen vermehrt man bedeutend ihre Entzündlichkeit. — Luftbeständig. Löst sich in Wasser unter starker Erkältung. H. Rose. 1 Th. Salz löst sich in 1,989 Th. Wasser von 17,5° zu einer Flüssigkeit von 1,3978 spec. Gew. Karsten; in 1,707 Th. Wasser von 22,3° und in 1,585 von 24,7° Kopp. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung 1,372. Anthon. Salpetersäure schlägt das Salz aus der wässrigen Lösung nieder. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 52, 288). Löst sich nicht in Weingeist. Hat Neigung, sich den durch Fällung erzeugten unlöslichen Bleisalzen beizumischen, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist. Berzelius.

D. *Boron-Stickstoff-Blei?* — Cyanblei, mit Boraxsäure nach der (II, 65) beschriebenen Weise geglüht, liefert eine Masse, die, nach dem Auswaschen, beim Erhitzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt. Balmain.

E. *Salpeter-phosphorsaures Bleioxyd.* — Giefst man Phosphorsäure in wässriges salpetersaures Bleioxyd oder dampft man die Lösung des phosphorsauren Bleioxyds in Salpetersäure ab, so fallen zwischen Fliefspapier auszupressende Krystallkörner nieder, welche 2 At. einfach-phosphorsaures [149] Bleioxyd auf 1 salpetersaures enthalten, sich in der Hitze unter Entwicklung salpetriger Dämpfe in drittel-phosphorsaures Bleioxyd verwandeln, und welche ihr salpetersaures Bleioxyd wenig an kaltes, fast vollständig an kochendes Wasser abtreten. Berzelius (*Ann. Chim. Phys.* 2, 161). — Aus der Lösung des phosphorsauren Bleioxyds in warmer Salpetersäure schiefst beim Erkalten reines salpetersaures Bleioxyd an, in, zu 4seitigen Säulen verlängerten, Oktaedern. Dujardin (*J. pr. Chem.* 15, 309).

[F. *Stickstoffphosphorsaures Bleioxyd.* — $3PbO,P^2NO^5 + 5Aq$. — Man setzt ein lösliches Bleisalz zu einer neutralen Lösung der Salze, die man bei der Behandlung von Chlorphosphorstickstoff mit Ammoniak und Weingeist erhält. Weifses körniges Pulver. Wird durch Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen ähnlich wie das Eisensalz zersetzt. Gladstone (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 149). W.]

G. *Salpetersaures Bleioxyd-Fluorblei.* — Das aus salpetersaurem Bleioxyd durch Fluornatrium gefällte Fluorblei hält salpetersaures Bleioxyd beigemischt, welches durch Wasser schwierig zu entfernen ist. Berzelius.

H. *Bleioxyd-Ammoniak.* — 1 Th. Bleiglätte löst sich durch Di-

gestion in 6 wässrigem reinen oder kohlensauren Ammoniak zu einer dunkelgelben, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit. KARSTEN. Die Lösung ist trübe. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 329).

[*Dimetaphosphorsaures Bleioxyd-Ammoniak.* — 1. Man behandelt dimetaphosphorsaures Bleioxyd mit überschüssigem dimetaphosphorsaurem Ammoniak. — 2. Beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd mit dimetaphosphorsaurem Ammoniak scheidet sich sogleich ein flimmerndes Krystallpulver aus. — In Wasser schwer löslich. Von Säuren nur schwierig angegriffen.

	Berechnung.		FLEITMANN.
PbO	111,5	39,61	39,73
NH^4O	26	9,24	9,65
$2aPO^5$	144	51,15	
$NH^4O,PbO,2aPO^5$	281,5	100,00	

Erleidet bei 150° noch keinen Gewichtsverlust. Auch durch Glühen wird das Ammoniak nur schwierig ausgetrieben. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 343). L.]

I. *Unterschwefligsaures Bleioxyd-Ammoniak.* — Man löst unterschwefligsaures Bleioxyd in einer mäfsig starken Lösung des unterschwefligsauren Ammoniaks unter Schütteln und gelindem Erwärmen, und lässt die Lösung an der Luft zum Krystallisiren verdunsten. In der Siedhitze würde Schwefelblei niederfallen; auch beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich etwas Schwefelblei ab. — Wasserhelle Krystalle des 2- u. 2-gliedrigen Systems. *Fig.* 55, ungefähr; $u : u^1 = 104°$; $i : t = 104° 50'$. — Löst sich leicht und vollständig in kaltem Wasser; die Lösung setzt nach einigen Minuten, oder schneller beim Erwärmen unterschwefligsaures Bleioxyd in Flittern ab, im Falle der Erhitzung mit Schwefelblei gemengt; sie trübt sich nicht sogleich durch schwefelsaure Salze. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 312).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
$2NH^3$	34	10,15	9,79
PbO	112	33,43	34,45
$3S^2O^2$	144	42,99	
5HO	45	13,43	
$2(NH^4O,S^2O^2)+PbO,S^2O^2+3Aq$	335	100,00	

K. *Schwefelsaures Bleioxyd-Ammoniak.* — Schwefelsaures Bleioxyd löst sich reichlich in heifsem wässrigen schwefelsauren Ammoniak, wegen Bildung eines Doppelsalzes, welches beim Erkalten niederfällt. Man fällt mäfsig starke Bleizuckerlösung durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure, neutralisirt mit Ammoniak, erhitzt fast bis zum Sieden, und lässt, nachdem sich der Niederschlag völlig gelöst hat, zum Krystallisiren erkalten. Löst sich der Niederschlag nicht völlig, so ist noch schwefelsaures Ammoniak zuzufügen; setzen sich beim Erkalten keine Krystalle ab, so erhitzt man die Flüssigkeit wieder und fügt so lange Schwefelsäure hinzu, bis sie anfängt sich zu trüben. Das Doppelsalz scheint sich besonders leicht in einer Flüssigkeit zu bilden, welche viel essigsaures Ammoniak hält. — Kleine wasserhelle Krystalle. — Das Salz lässt beim Glühen, unter Sublimation von schwefligsaurem Ammoniak, 69,8 Proc. schwefelsaures Bleioxyd. [150] Die Krystalle werden in Wasser sogleich milchweifs, indem dieses das schwefelsaure Ammoniak auszieht und, nach dem Auskochen, 69,2 Proc. schwefelsaures Bleioxyd lässt. WÖHLER u. LITTON (*Ann. Pharm.* 43, 126).

			Litton.
NH^4O,SO^3	66	30,28	30,3
PbO,SO^3	152	69,72	69,8
$NH^4O,SO^3 + PbO,SO^3$	218	100,00	100,1

L. *Iodblei-Ammoniak.* — 100 Th. Iodblei verschlucken 7,19 (1 At.) Ammoniak. Die weifse Verbindung verliert an der Luft ihr Ammoniak vollständig. Sie bleibt unter Wasser weifs, zersetzt sich aber in sich lösendes Hydriod-Ammoniak und in, mit wenig Iodblei gemengtes, Bleioxyd. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 166). — Iodblei wird unter verdünntem Ammoniak weifslich, und verwandelt sich in einigen Tagen in einen weifsen Brei, der an der Luft ohne Zersetzung getrocknet werden kann, aber beim Erhitzen in Ammoniakgas und Iodblei zerfällt. Labouré (*N. J. Pharm.* 4, 328.

M. *Iod-Bleiammonium.* — Ueberschüssiges Hydriod-Ammoniak gibt mit salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, durch gröfsere Mengen von Wasser zersetzbar. P. Boullay.

N. *Chlorblei-Ammoniak.* — 100 Th. Chlorblei verschlucken höchst langsam, unter geringem Aufschwellen, 9,31 Th. (3/4 At.) Ammoniakgas. H. Rose (*Pogg.* 20, 157).

O. *Chlorblei-Salmiak* oder *Chlor-Bleiammonium.* — a. Von Becquerel auf galvanischem Wege in Nadeln erhalten? (I, 364). — b. Das wässrige Gemisch von Chlorblei und Salmiak wird nicht durch Schwefelsäure gefällt. Thenard.

Blei und Kalium.

A. *Blei-Kalium.* — 4 Maafse Bleifeile vereinigen sich beim Schmelzpuncte des Blei's mit 1 M. Kalium zu einer spröden, leicht schmelzbaren Legirung von feinkörnigem Bruche, die stark mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren aufbraust. Gay-Lussac u. Thenard. — Reducirt man 100 Th. Bleioxyd durch starkes Glühen mit 100 Th. ganzem oder 60 Th. verkohltem Weinstein, so erhält man ein graues, sprödes Korn von fasriger Textur und alkalischem Geschmack, welches zwar nicht nach Vauquelin (*Schw.* 21, 222), aber nach Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200) langsam mit Wasser aufbraust.

B. *Bleioxyd-Kali.* — Bleiglätte löst sich in erhitztem wässrigen Kali zu einer gelben nicht krystallisirenden Flüssigkeit auf; ähnlich wirkt kohlensaures Kali. Karsten (*Scher. J.* 5, 575). — Beim Kochen von Bleiweifs mit Kalilauge erhält man eine farblose Lösung, aus der beim Erkalten kleine silberweifse Schuppen krystallisiren, die am Lichte grau anlaufen. Die übrige Flüssigkeit bildet beim Verdunsten eine bräunlichrothe, schuppige, glänzende Masse, welche sich in Wasser, bis auf einige glänzende, scharlachrothe Schuppen, wieder auflöst. Phosphor und Zink, nicht Eisen, fällen aus [151] der Auflösung metallisches Blei. Klaproth (*A. Gehl.* 2, 501). Zinn fällt aus wässrigem Bleioxyd-Kali alles Blei. Also reciproke Affinität. Fischer (*Pogg.* 9, 263).

C. *Bleihyperoxyd-Kali* oder *bleisaures Kali.* — Man schmelzt im Silbertiegel Bleihyperoxyd mit überschüssigem Kalihydrat, löst in Wasser, und erhält durch Verdunsten deutliche Krystalle. Auch kann man Kalihydrat mit gelbem Bleioxyd schmelzen, welches sich dann durch den Sauerstoff der Luft in Hyperoxyd verwandelt. — Die Verbindung ist in Kalilauge unzersetzt löslich, zerfällt aber in Berührung mit reinem Wasser

unter rother Färbung in wässriges Kali und niederfallendes Hyperoxyd. Fremy (*N. J. Pharm.* 3, 32).

D. *Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kali.* — Man löst unterschwefligsaures Bleioxyd unter Schütteln in warmem wässrigen unterschwefligsauren Kali, und lässt zum Krystallisiren erkalten. Ist die Flüssigkeit ziemlich concentrirt, so gesteht sie zu einer weifsen Masse, durch Bildung höchst feiner seidenglänzender Nadeln, welche durch Pressen von der Mutterlauge, welche immer noch viel freies Kalisalz hält, befreit werden. — Das Salz lässt, bei abgehaltener Luft erhitzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefel, 77,39 Proc. eines aus Schwefelkalium, schwefelsaurem Kali, Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd bestehenden Rückstandes. Es löst sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von unterschwefligsaurem Bleioxyd in glänzenden Flittern. Die Lösung trübt sich nicht mit schwefelsauren Salzen, und erst nach einiger Zeit mit Schwefelsäure unter Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefel. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 310).

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
2KO	94,4	25,62	26,29
PbO	112	30,40	28,97
$3S^2O^2$	144	39,09	
2HO	18	4,89	
$2(KO,S^2O^2)+PbO,S^2O^2+2Aq$	368,4	100,00	

E. *Schwefelsaures Bleioxyd-Kali.* — Fällt nieder, wenn man Bleizucker mit schwefelsaurem Kali mischt; scheint schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kali zu gleichen Atomen zu enthalten; je länger und mit je mehr Wasser man jedoch kocht, desto mehr wird das schwefelsaure Kali ausgezogen. Trommsdorff (*Taschenb.* 1825, 1).

F. *Iod-Bleikalium.* — a. 2KJ,PbJ? — Scheidet sich in seidenglänzenden gelblichen Krystallen ab, wenn man in überschüssiges concentrirtes wässriges Iodkalium salpetersaures Bleioxyd giefst.

			Boullay.
2KJ	330,4	58,96	64
PbJ	230	41,04	36
2KJ,PbJ	560,4	100,00	100

[152] b. 2KJ,3PbJ. — 1. Die von a abgegossene Mutterlauge gibt nach einigen Tagen gelbe Säulen. — 2. Die von den gelben Säulen abgegossene Mutterlauge setzt bei Weingeistzusatz weifse seidenglänzende Krystalle ab. Wasser, statt Weingeist, scheidet zuerst gelbes Iodblei ab, welches aber bald zu weifsem Salz b wird. — 3. Giefst man salpetersaures Bleioxyd in eine weniger concentrirte Lösung des Iodkaliums, so entsteht ein gelber Niederschlag, der sich bald in, die Flüssigkeit verdickende, weifse seidenglänzende Nadeln verwandelt. Beim Erhitzen des Gemisches entsteht gelbes Iodblei, noch von der Gestalt der Nadeln, welches beim Erkalten wieder zu weifsem Iodbleikalium wird; die Flüssigkeit, nach dem Erhitzen abgegossen, liefert beim Erkalten dieselben Nadeln. P. Boullay. — Das Salz bildet sich auch, neben kohlensaurem Bleioxyd, beim Kochen von Iodblei mit concentrirtem kohlensauren Kali. Berthemot (*J. Pharm.* 13, 311). Becquerel erhielt es auf galvanischem Wege (I, 364) in weifsen seidenglänzenden Nadeln. — Die Nadeln sind luftbeständig. Beim Erwärmen werden sie gelb, entwickeln etwas Wasser, und

schmelzen zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Sie setzen, mit Schwefelsäure erhitzt, zuerst Iodblei, dann schwefelsaures Bleioxyd ab. Wasser scheidet aus den Krystallen Iodblei ab, und löst das Iodkalium mit etwas Iodblei, welches bei viel Wasser nur eine Spur beträgt. Kalter Weingeist ist ohne Wirkung; heifser lässt Iodblei ungelöst, und setzt beim Erkalten das Salz b ab, während Iodkalium gelöst bleibt. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, 639; ferner *Ann. Chim. Phys.* 34, 366).

			BOULLAY. (1)	(2)	(3)
2 KJ	330,4	32,38	30,5	31	30,25
3 PbJ	690	67,62	69,5	69	69,75
2 KJ,3PbJ	1020,4	100,00	100,0	100	100,00

Aufserdem halten die Krystalle (3) noch 3 Proc. Krystallwasser. BOULLAY.

G. *Brom-Bleikalium.* — Concentrirte Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und etwas überschüssigem Bromkalium, gemischt, filtrirt und verdunstet, liefern kleine Oktaeder, in sehr wenig Wasser unzersetzt löslich, durch mehr Wasser unter Abscheidung von Bromblei zersetzbar. LÖWIG.

	Krystallisirt.		Löwig.	Oder:		
K	39,2	13,06 . .	12,90	KBr	117,6	39,2
Pb	104	34,66 . .	36,38	PbBr	182,4	60,8
2Br	156,8	52,26 . .	50,72			
KBr,PbBr	300	100,00	100,00		300	100,0

Blei und Natrium.

A. *Blei-Natrium.* — 4 Maafse Bleifeile schmelzen bei ihrem Schmelzpuncte unter Wärme-, nicht unter Licht-Entwicklung mit 1 M. Natrium zu einer bleigrauen, wenig dehnbaren, feinkörnigen Legirung zusammen, welche bei derselben [153] Temperatur, wie das Blei, schmilzt, sich an der Luft oxydirt, und in Wasser schwaches, in wässrigen Säuren stärkeres Aufbrausen hervorbringt. — 3 Maafse Bleifeile bilden mit 1 Maafs Natrium ein sprödes, leichter oxydirbares Metall. GAY-LUSSAC u. THENARD. Auch kann man Blei mit verkohlter Seife glühen. SERULLAS.

B. *Bleioxyd-Natron.* — Die Bleiglätte löst sich in kochendem wässrigen, reinen und kohlensauren Natron zu einer gelben Flüssigkeit. KARSTEN.

C. *Bleihyperoxyd-Natron.* — Wie Bleihyperoxyd-Kali. FREMY.

D. *Kohlensaures Bleioxyd-Natron.* — Fällt man salpetersaures Bleioxyd durch überschüssiges kohlensaures Natron, und kocht den Niederschlag damit, so entwickelt er, nach dem Waschen und Trocknen bei 160°, beim Glühen 15,185 Proc. Kohlensäure, ist also $NaO,CO^2 + 4(PbO,CO^2)$. BERZELIUS (*Pogg.* 47, 199).

E. *Schwefel-Bleinatrium.* — 20 Th. schwefelsaures Bleioxyd, mit 10 trocknem schwefelsauren Natron im Kohlentiegel weifsgeglüht, geben, aufser 3,5 metallischem Blei, 19 Schwefelmetall, welches 20 bis 25 Proc. Schwefelnatrium hält. Das Schwefel-Bleinatrium ist glänzend, bleigrau, spröde, von dichtem Bruche. Wasser löst daraus das Schwefelnatrium auf, und lässt eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit mehr als 1 At. Blei. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 245).

F. *Unterschwefligsaures Bleioxyd-Natron.* — Man fügt zu wässrigem unterschwefligsauren Natron so lange Bleizucker, als sich das niederfallende unterschwefligsaure Bleioxyd beim Schütteln wieder löst, fällt aus dem Filtrate das Doppelsalz durch Weingeist und wäscht es damit aus. Auch kann man Chlorblei in unterschwefligsaurem Natron lösen. — Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallisch. Er löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in wässrigem essigsauren Natron. LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 98). Gleicht ganz dem Kalisalze. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 311).

			LENZ.
2NaO	62,4	19,60	19,09
PbO	112	35,18	35,84
$3S^2O^2$	144	45,22	46,11
$2(NaO,S^2O^2) + PbO,S^2O^2$	318,4	100,00	101,04

G. *Schwefelsaures Bleioxyd-Natron.* — Gleiche Atome schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Natron schmelzen beim Rothglühen so dünn wie Wasser, und geben beim Erkalten eine undurchsichtige Masse, von unebenem, nicht krystallischem Bruche. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 256).

H. *Iod-Bleinatrium.* — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege in seidenglänzenden Nadeln erhalten (I, 364).

I. *Brom-Bleinatrium.* — Wie das Brom-Bleikalium darstellbar; [154] in Säulen anschiefsend; durch Wasser zersetzbar. LÖWIG.

K. *Chlor-Bleinatrium.* — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege in Tetraedern erhalten (I, 363—364).

Blei und Baryum.

A. *Bleioxyd-Baryt.* — Kochendes Barytwasser bildet mit Bleioxyd eine dunkelgelbe Auflösung, welche beim Abdampfen ihre beiden Bestandtheile abgesondert [kohlensauer?] fallen lässt. KARSTEN.

B. *Schwefel-Bleibaryum.* — 15 Th. Schwefelblei, mit 15 schwefelsaurem Baryt im Kohlentiegel weifsgeglüht, liefern unter Verdampfung von Schwefelblei und Reduction von etwas Blei 17 Schwefel-Bleibaryum. Dieses ist schmutziggelb, nicht metallglänzend, von blättrigem glänzenden Bruche. Wasser zieht daraus das Schwefelbaryum und lässt 10 Proc. Schwefelblei. BERTHIER. — Beim Weifsglühen gleicher Atome Schwefelblei und Schwefelbaryum im Kohlentiegel verflüchtigt sich das meiste Schwefelblei, und es bleibt ein gut geschmolzenes, blasiges, braunrothes, fettglänzendes Gemisch von rothem Pulver. FOURNET.

C. *Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Baryt.* — Unterschwefligsaures Bleioxydkali schlägt aus essigsaurem Baryt nach einigen Minuten das Barytdoppelsalz nieder. Doch ist der Niederschlag mit freiem unterschwefligsauren Baryt gemengt, weil die Lösung des Kalidoppelsalzes freies unterschwefligsaures Kali hält. Bei der Digestion des unterschwefligsauren Baryts mit unterschwefligsaurem Bleioxyd und Wasser erfolgt keine Lösung. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 313).

D. *Chlor-Bleibaryum.* — Auf galvanischem Wege (I, 363) erhält man es in seidenglänzenden Krystallen. BECQUEREL.

Blei und Strontium.

Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Strontian. — Das unterschwefligsaure Bleioxyd löst sich reichlich in wässrigem unterschwefligsauren

Strontian; die Lösung gibt aber keine Krystalle, und setzt bei Weingeistzusatz einen Syrup ab. RAMMELSBERG.

Blei und Calcium.

A. *Bleioxyd-Kalk.* — Erhitztes Kalkwasser löst die Bleiglätte mit gelber Farbe auf; beim Verdunsten desselben krystallisirt der Bleioxyd-Kalk in kleinen Spiefsen, welche ätzend schmecken, wenig in Wasser auflöslich sind, und deren Auflösung Wolle, Nägel und Horn schwärzt. KARSTEN (*Scher. J.* 5, 575), BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 1, 52).

B. *Kohlensaurer Bleioxyd-Kalk.* — *Plumbocalcit.* — Stumpfes Rhomboeder, *Fig.* 141; $r^3 : r^5 = 104° 53'$. BREWSTER. [155] Spec. Gew. 2,824; weicher als Kalkspath; durchsichtig, perlglänzend. — Hält 92,2 Proc. kohlensauren Kalk, 7,8 kohlensaures Bleioxyd und eine Spur Eisenoxyd. — Verknistert im Feuer, und färbt sich bei längerem Glühen bräunlich oder röthlich; gibt vor dem Löthrohr auf Kohle mit kohlensaurem Natron einen weifsen Schmelz, aber keine Bleikörner. JOHNSTON (*N. Edinb. J. of Sc.* 6, 79; auch *Pogg.* 25, 312).

C. *Unterschwefligsaurer Bleioxydkalk.* — Aus der Lösung des unterschwefligsauren Bleioxyds in wässrigem unterschwefligsauren Kalk, welche durch schwefelsaure Salze nicht getrübt wird, fällt Weingeist das Doppelsalz in weifsen Krystallkörnern, durch Wasser theilweifse zersetzbar. RAMMELSBERG.

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
2CaO	56	16,09	17,00
PbO	112	32,18	30,29
$3S^2O^2$	144	41,38	
4HO	36	10,35	
$2(CaO,S^2O^2) + PbO,S^2O^2 + 4Aq$	348	100,00	

D. *Phosphorsaurer Bleioxydkalk mit Chlorblei.* — *Nussierit.* — Mit dem Buntbleierz (III, 137) eine Formation bildend. Sehr stumpfe Rhomboeder; spec. Gew. 5,0415; gelb, grünlich oder graulich, schwach fettglänzend. Gesteht nach dem Schmelzen vor dem Löthrohr zu einem weifslichen, eckigen Schmelz; gibt mit Borax ein gelbliches Glas; löst sich leicht, und ohne Aufbrausen, in Salpetersäure. Hält PbCl 7,65, — CaO 12,30, — PbO 46,50, — FeO 2,44, — cPO^5 19,80, — AsO^5 4,06, — Quarz 7,20 (Verlust 0,05). G. BARRUEL (*Ann. Chim. Phys.* 62, 217; auch *J. pr. Chem.* 10, 10).

E. *Schwefelsaures Bleioxyd mit Flussspath.* — a. 1 At. Flussspath mit 1 At. schwefelsaurem Bleioxyd schmilzt sehr leicht zu einer dünnen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine dichte, schwammige Masse von unebenem, nicht krystallischem Bruch liefert. — b. 1 At. Flussspath mit 2 At. schwefelsaurem Bleioxyd. Schmilzt eben so leicht und dünn, gibt eine dichte, gelbweifse, steinige Masse. — c. 1 At. Flussspath mit 4 At. schwefelsaurem Bleioxyd. Schmilzt weniger vollständig zu einer gelblichen, blasigen, bröcklichen, körnigen, aber nicht krystallischen Masse. — d. 1 At. Flussspath, 1 At. schwefelsaures Bleioxyd und 1 At. Kalk. Hierbei entsteht schwefelsaurer Kalk und freies Bleioxyd; schmilzt leicht und sehr dünn; blassgraue, krystallisch blättrige Masse. — e. 4 Th. Flussspath, 5 Schwerspath, 6 geglühter Gyps und 5 schwefelsaures Bleioxyd. Bei anfangender Weifsglühhitze vollständiger, dünner Fluss. Dichter weifser Schmelz von unebenem Bruche. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 298).

Blei und Alumium.

Phosphorsaures Bleioyxd mit Alaunerdehydrat. — *Bleigummi.* — Amorph; härter als Flussspath; von muschligem Bruch; gelbbraun, durchscheinend. Zerknistert stark beim Erhitzen, entwickelt Wasser, wird weifs, schwillt an, und schmilzt bei starkem Blasen theilweise; liefert mit kohlen-

saurem Natron auf der Kohle Bleikörner; färbt sich beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd blau; löst sich in Salpetersäure. BERZELIUS (*Schw.* 27, 65; *Jahresber.* 21, 214), DUFRÉNOY (*Ann. Chim. Phys.* 59, 440; auch *J. pr. Chem.* 7, 163), DAMOUR (*Ann. Mines Ser.* 3, 17, 191; auch *J. pr. Chem.* 21, 126).

[156]

	Bleigummi.		DAMOUR. Huelgoet.		BERZELIUS. Huelgoet.	DUFRÉNOY Nussière.
3PbO	336	38,28	35,10		40,14	43,42
PO^5	71,4	8,14	8,06		.	1,89
$6Al^2O^3$	308,4	35,13	34,32		37,00	34,23
18HO	162	18,45	18,70		18,80	16,14
CaO			0,80		1,80 (CaO, F^2O^3, MnO)	
F^2O^3			0,20			
MnO			.			
PbCl			2,27	SiO^2	0,60	2,11
SO^3			0,30	SO^2	0,20	
$6(Al^2O^3,3HO) + 3PbO,PO^5$	877,8	100,00	99,75		98,54	97,79

Blei und Silicium.

A. *Silicium-Blei.* — Beide Metalle schmelzen vor dem Löthrohr zu einer geschmeidigen Legirung zusammen, welche beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220).

B. *Kieselsaures Bleioxyd.* — a. Die Kieselerde schmilzt mit Bleioxyd zu einem gelben Glase zusammen. Glas aus gleichen Theilen Bleioxyd und Kieselerde läuft in der Stadtluft (durch deren Hydrothion, welches Schwefelblei bilden kann) nicht an; auch nicht, wenn zu 8 Th. des Glases noch 3 Th. Bleioxyd gefügt sind; aber wohl, wenn 8 Th. desselben mit 1 Kali zusammengeschmolzen wurden. FARADAY (*Pogg.* 18, 568). — Bleioxyd zerfrisst beim Schmelzen die irdenen Tiegel. — b. Fluor-Siliciumblei gibt mit Ammoniak einen Niederschlag von kieselsaurem Bleioxyd.

C. *Borax-kieselsaures Bleioxyd.* — 112 Th. Bleioxyd geben mit 16 Kieselerde und 24 Boraxsäure ein blassgelbes Glas von 6,44 spec. Gew., welches schwieriger als boraxsaures Bleioxyd (III, 117) schmilzt, aber leichter als Flintglas, und welches in Hydrothiongas stark anläuft. FARADAY.

D. *Fluor-Siliciumblei.* — PbF,SiF^2. — Die Lösung des Bleioxyds in Kieselflusssäure trocknet zu einem durchscheinenden Gummi ein, vom Geschmacke der übrigen Bleisalze, sich wieder völlig in Wasser lösend. BERZELIUS.

E. *Kieselsaures Bleioxyd-Alkali.* — a. *Bleihaltendes Glas.* — Das Bleioxyd bildet mit Kieselerde und Kali oder Natron eine Glasmasse, welche sich durch gröfseres spec. Gewicht, stärkeres Brechungsvermögen für das Licht, und gröfsere Weichheit und Schmelzbarkeit auszeichnet, und um so gröfsere Neigung hat, in unreiner Luft mit Schwefelblei anzulaufen, je reicher an Bleioxyd und je feiner gepulvert es ist. Bei gröfserem Gehalt an Bleioxyd ist es gelb, und bei Gegenwart von metallischem Blei (oder Suboxyd) grün. *Flintglas, Mainzer Fluss, Glasur* (II, 345).

b. *Kalireiches.* — Die wässrige Lösung des Wasserglases (II, 336) nimmt beim Schütteln mit Bleioxyd langsam in der Kälte, schneller in der Wärme etwas auf, und verwandelt sich in eine steife Gallerte, die an der Luft zu einer opalartigen Masse austrocknet. FUCHS (*Kastn. Arch.* 5, 401).

[157] F. *Kieselsaures Zirkonerde-Bleioxyd.* — a. $2PbO,2ZrO,SiO^2$. — 91,8 Th. (1 At.) Zirkon schmelzen mit 224 Th. (2 At.) Bleioxyd zu einer gelben, durchscheinenden, fettglänzenden, dichten, dem Gummigutt ähnlichen

Masse zusammen. — b. $PbO,2ZrO,SiO^2$. — 91,8 Th. (1 At.) Zirkon erweichen sich mit 112 Th. (1 At.) Bleioxyd nur zu einem steifen Teige, welcher zu einer gleichartigen, wachsgelben, undurchsichtigen Masse erstarrt. — Beide Gemische sind durch Säuren leicht angreifbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 59, 193).

Blei und Titan.

Fluor-Titanblei. — Kleine farblose Krystalle, von saurem, dann süfsem und schrumpfendem Geschmacke, leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 4, 5).

Blei und Tantal.

Fluor-Tantalblei. — Schwer in Wasser löslich. BERZELIUS.

Blei und Scheel.

A. *Scheel-Blei.* — Durch heftiges Glühen der Scheelsäure mit Blei in einem Kohlentiegel. — Dunkelbraun, wenig glänzend, schwammig, sehr dehnbar. DE LUYART.

B. *Scheelsaures Bleioxyd.* — a. *Einfach.* — Findet sich als *Scheelbleispath.* — X-System 4gliedrig, isomorph mit scheelsaurem Kalk, KOBELL (*Schw.* 64, 410), und mit molybdänsaurem Bleioxyd, A. LEVY (*Ann. Phil.* 28, 364; auch *Pogg.* 8, 513); *Fig.* 24, 28, 32, 35, nebst Abstumpfung der Kanten zwischen e und e^1; e : e^{11} = 131° 30′; *s* : s^{11} = 154° 36′, LEVY; spaltbar nach p und e, BREITHAUPT. — Von 8,0 spec. Gew.; härter als Gyps. Farblos oder bräunlichweifs; durchsichtig oder durchscheinend; fettglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr, unter Beschlag der Kohle mit Bleioxyd, und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkeln krystallischen Kugel; gibt mit Borax in der äufsern Flamme ein farbloses, in der innern ein gelbliches, nach dem Erkalten graues, undurchsichtiges Glas; bei längerem Schmelzen mit Borax, unter Verflüchtigung des Blei's, ein klares dunkelrothes; gibt mit Phosphorsalz in der äufsern Flamme ein farbloses, in der innern ein blaues Glas; liefert mit kohlensaurem Natron auf Kohle Bleikörner. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung gelber Scheelsäure. — Durch Fällen eines Bleisalzes mit einfach-scheelsaurem Kali erhält man ein wasserfreies weifses Pulver, welches beim Erhitzen erst grau, dann gelblich wird, beim Rothglühen schmilzt, und beim Erkalten krystallisch gesteht. Nicht in Wasser und kalter Salpetersäure, aber in Kalilauge löslich. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 342).

b. *Zweifach.* — Man fällt salpetersaures Bleioxyd durch 2fach-scheelsaures Ammoniak. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

Einfach.			LAMPADIUS. natürl.	ANTHON. künstl.	Zweifach.			BERZELIUS.
PbO	112	48,28	48,25	48,4	PbO	112	31,8	28,58
WO^3	120	51,72	51,75	51,6	$2WO^3$	240	68,2	71,42
PbO,WO^3	232	100,00	100,00	100,0	$PbO,2WO^3$	352	100,0	100,00

[158] C. *Dreifach-Schwefelscheelblei.* — PbS,WS^3. — Mit Dreifach-Schwefelscheelkalium und einem Bleisalze. Dunkelbrauner Niederschlag, nach dem Sammeln fast schwarz. — Fällt man ein Bleisalz durch die Verbindung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums mit scheelsaurem Kali (II, 483), so ist der Niederschlag schmutzig-braungelb. BERZELIUS.

Blei und Molybdän.

A. *Molybdän-Blei.* — Blei mit wenig Molybdän ist weifser, als reines Blei, hart und etwas geschmeidig; mit mehr Molybdän bildet es eine schwarze, spröde Masse. HJELM.

B. *Molybdänsaures Bleioxyd.* — Kommt natürlich vor als *Gelbbleierz.* Wird dargestellt durch Fällen des salpetersauren Bleioxyds mittelst einfach-molybdänsauren Ammoniaks. — X-System des natürlichen 4gliedrig; *Fig.* 23, 24, 25, 27, 28, 33 u. a. Gestalten. e : e^{11} = 76° 40′; e : e^{1} = 128°; p : e = 141° 40′; e : r = 128° 20′; p : a = 140° 1′; spaltbar nach p, e und r. HAUY. Spec. Gew. 6,76 MOHS; härter als Gyps; gelb, durchscheinend, fettglänzend. Verknistert heftig beim Erhitzen unter, beim Erkalten verschwindender, dunklerer Färbung; schmilzt zu einer gelben Masse; zieht sich, vor dem Löthrohr auf der Kohle geschmolzen, in dieselbe, Bleikörner lassend, während die Kohle Molybdän und Molybdänblei hält; löst sich in kohlensaurem Natron und zieht sich damit in die Kohle, unter Zurücklassung von Bleikörnern; löst sich leicht in Borax; das in der äufsern Flamme erhaltene Glas ist wenig gefärbt; das in der innern erhaltene klare wird beim Abkühlen plötzlich dunkel und undurchsichtig; löst sich leicht in Phosphorsalz zu einem Glase, welches bei wenig Gelbbleierz grün, bei mehr schwarz und undurchsichtig ist. BERZELIUS. Löst sich in erwärmter Salpetersäure unter Ausscheidung gelbweifser salpetersaurer Molybdänsäure; wird durch Schwefelsäure zersetzt; löst sich in concentrirter Salzsäure, mit grünlicher Färbung, unter Bildung von Chlorblei, welches sich bei Weingeistzusatz vollständiger abscheidet; löst sich in Kalilauge, nicht in Wasser.

			HATCHETT. Bleiberg.	GÖBEL. Bleiberg.	MELLING. Bleiberg.	KLAPROTH. Bleiberg.	BERZELIUS. künstl.
PbO	112	60,87	58	59,0	61,90	64,42	60,81
MoO^3	72	39,13	38	40,5	40,29	34,25	39,19
Fe^2O^3	.	.	3				
PbO,MoO^3	184	100,00	99	99,5	102,19	98,67	100,00

Nach RAMMELSBERG scheint das Gelbbleierz von Bleiberg etwas vanadsaures Bleioxyd zu enthalten. — Das rothgefärbte Gelbbleierz von Retzbanya erklärte JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 12, 387) für chromsaures Bleioxyd, und da es nach BROOKE die Krystallform des molybdänsauren Bleioxyds zeigte, so folgerte JOHNSTON hieraus, das chromsaure Bleioxyd sei dimorph. Aber nach G. ROSE (*Pogg.* 46, 639) ist dieses rothe Erz molybdänsaures Bleioxyd, dem allerdings ein wenig chromsaures beigemengt sein mag. Hiernach findet der (I, 97) angeführte Dimorphismus nicht statt. — Ein unreines Erz von Pamplona, überschüssiges Bleioxyd haltend, untersuchte BOUSSINGAULT (*Ann, Chim. Phys.* 45, 325).

C. *Dreifach-Schwefelmolybdänblei.* — Schwarzer Niederschlag; auch nach dem Trocknen schwarz und von bleigrauem Strich.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdänblei.* — Dunkelrothes Pulver. BERZELIUS.

[159]

Blei und Vanad.

Vanadsaures Bleioxyd. — a. *Einfach.* — ⌈Kommt natürlich vor als *Dechenit.* BERGEMANN (*Pogg.* 80, 393). L.⌉ — Man fällt salpetersaures Bleioxyd durch einfach-vanadsaures Alkali. Auch kann man Bleizucker durch 2fach-vanadsaures Alkali fällen; in der Flüssigkeit wird Essigsäure frei. — Der anfangs gelbe Niederschlag wird in 24 Stunden weifs, und weniger voluminos. Er schmilzt leicht mit rothgelber Farbe, und gesteht beim Erkalten zu einer gelben Masse. Wird durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt; nicht ganz vollständig durch

Vitriolöl; nicht durch Kochen mit kohlensaurem Kali. Löst sich ein wenig in Wasser mit gelber Farbe; löst sich leicht in schwach erwärmter Salpetersäure, auch in verdünnter; die Lösung in concentrirter Salpetersäure, zum Kochen erhitzt, setzt ein braunes Pulver ab, Bleioxyd mit einem grofsen Ueberschusse von Vanadsäure haltend. BERZELIUS.

	Dechenit.		[BERGEMANN. a	b	c
PbO	112	54,74	52,91	53,72	50,57
VO^3	92,6	45,26	47,16	46,10	49,27
	204,6	100,00	100,07	99,82	99,84 L.]

b. *Zweifach.* — Salpetersaures Bleioxyd gibt mit zweifach-vanadsaurem Kali einen pomeranzengelben Niederschlag, leicht schmelzbar, beim Erkalten zu einer rothen Masse krystallisirend; tritt an kochendes kohlensaures Kali die Hälfte der Säure ab; in Wasser etwas, mit gelber Farbe, löslich. BERZELIUS.

Vanadbleierz oder *Vanadit.* — *Erz von Beresow:* Regelmäfsig 6seitige Säulen; bisweilen besteht ein Theil einer solchen Säule aus braunem Vanadit, und der andere aus grünem Bundbleierz, was auf Isomorphismus schliefsen liefse, wenn nicht Vanadsäure und Phosphorsäure eine verschiedene stöchiometrische Zusammensetzung hätten. — Braun, stark glänzend. Verknistert stark, schmilzt auf der Kohle zur Kugel, die sich unter Funkensprühen zu Blei reducirt, mit gelbem Beschlag; die Lösung in Phosphorsalz gibt in der äufsern Flamme ein rothgelbes, nach dem Erkalten gelbgrünes, in der innern ein durch Chrom schön grün gefärbtes Glas. Löst sich leicht in Salpetersäure, und salpetersaures Silberoxyd fällt daraus viel Chlorsilber. Eben so verhält sich das *Erz von Zimapan.* G. ROSE (*Pogg.* 29, 455). — *Erz von Wanlockhead:* Spec. Gew. 6,99 bis 7,23. Gelb bis braun, undurchsichtig, fettglänzend. Verknistert beim Glühen, und färbt sich roth, beim Erkalten wieder gelb. Gesteht nach kürzerem Schmelzen zu einer gelben Masse, verwandelt sich bei längerem Schmelzen in eine schwammige, stahlgraue Masse, welche, auf der Kohle behandelt, sogleich Bleikörner gibt. Schmilzt leicht auf der Kohle, mit dem Geruch nach Arsen, gibt Bleikörner, und bei längerem Schmelzen in der innern Flamme eine stahlgraue, sehr schmelzbare Schlacke, welche die Reactionen des Chroms zeigt. Tritt an Salpetersäure zuerst das Bleioxyd ab, so dass sich die Stücke mit einer rothen Hülle von Vanadsäure umgeben, die sich dann auch mit gelber Farbe löst. Gibt mit Salz- oder Schwefel-Säure, unter Abscheidung von Chlorblei oder schwefelsaurem Bleioxyd, grüne Lösungen. JOHNSTON (*N. Edinb. J. of Sc.* 5, 166; auch *Schw.* 63, 119).

	Vanadit.		BERZELIUS. Zimapan.		DAMOUR. Unbekannte Herkunft.
PbCl	139,4	9,78	9,94		8,89
9PbO	1008	70,73	68,00		63,72
$3VO^3$	277,8	19,49	21,34		15,86
ZnO					6,34
Fe^2O^3			0,72	CuO	2,96
HO					3,80
$PbCl + 3(3PbO,VO^3)$?	1425,2	100,00	100,00		101,57

[160] Blei und Chrom.

Chromsaures Bleioxyd. — a. *Halb.* — *Chromroth.* — 1. Man kocht das Pulver des einfach-sauren Salzes mit verdünntem Kali, GROUVELLE, oder mit kohlensaurem Bleioxyd und Wasser, DULONG, oder mit $^2/_3$ Th. Bleioxyd und Wasser, BADAMS (*Ann. Phil.* 25, 303; auch *Pogg.*

3, 221); oder längere Zeit mit einfach-chromsaurem Kali, welches sich in zweifach-saures verwandelt. BERZELIUS. — 2. Man kocht Bleioxyd oder kohlensaures Bleioxyd mit der wässrigen Lösung von einfach-chromsaurem Kali. DULONG (*Schw.* 5, 384). — 3. Man mischt die Lösung von Bleioxyd in Natronlauge mit chromsaurem Kali, und stellt das Gemisch in einer Schale unter eine Glocke, unter welcher aus Marmorstücken durch Schwefelsäure langsam kohlensaures Gas entwickelt wird. Im Verhältniss, als sich das Natron mit Kohlensäure sättigt, schiefst das Salz in pomeranzengelben Nadeln an. HAYES. Durch Mischen einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kali, welches mit viel freiem Kali versetzt war, und Aussetzen an die Luft erhielt FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 19, 155) kleine rothe Krystalle, die er für einfach-saures Salz hielt, die aber nach WÖHLER u. LIEBIG halb-saures sind. — 4. Man schmelzt einfach-chromsaures Bleioxyd mit Salpeter, und wäscht aus. HAYES. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 580) tragen in schwach glühenden Salpeter gepulvertes einfach-chromsaures Bleioxyd in kleinen Antheilen, bis der meiste Salpeter zersetzt ist; das Gemenge wird unter Aufbrausen schwarz, weil das halb-saure Salz in der Hitze schwarz erscheint. Man nimmt den Tiegel aus dem Feuer, giefst nach einigen Minuten das noch flüssige salpetersaure und chromsaure Kali ab (zur Bereitung von Chromgelb dienlich), und wäscht den Rückstand im Tiegel schnell mit Wasser, weil bei längerem Stehen der Flüssigkeit über dem Pulver dieses gelbroth wird. So erhält man das Salz rein zinnoberroth, während es, auf nassem Wege dargestellt, mehr gelbroth ist; bei zu starkem Glühen des Salpeters fällt es bräunlich aus.

Kleine kermesinrothe Krystalle, DULONG; nach (4) prächtig zinnoberrothes Pulver, aus feinen glänzenden Krystallen bestehend, WÖHLER u. LIEBIG; nach (3) pomeranzengelbe Nadeln, HAYES; nach (1) scharlachrothes Pulver, BADAMS. Tritt an Essigsäure die Hälfte des Bleioxyds ab. BADAMS.

			BADAMS.
2PbO	224	81,16	80,98
CrO^3	52	18,84	19,02
2PbO,CrO^3	276	100,00	100,00

b. *Anderthalb.* — *Melanochroit.* — In rhombischen Säulen mit 2 breiteren Flächen, oder derb; spec. Gew. 5,75; sehr weich; zwischen cochenill- und hyacinth-roth, schwach fettglänzend, an den Kanten durchscheinend, von ziegelrothem Pulver. Knistert schwach beim Erhitzen, und färbt sich dabei vorübergehend dunkler; schmilzt auf der Kohle zu einer dunkeln, nach dem Erkalten krystallischen Masse; gibt in der innern Löthrohrflamme Bleirauch, Bleikörner und Chromoxyd. HERMANN (*Pogg.* 28, 162).

			HERMANN.
3PbO	336	76,37	76,69
$2CrO^3$	104	23,63	23,31
3PbO,$2CrO^3$	440	100,00	100,00

c. *Einfach.* — Natürlich als *rother Bleispath.* X-System 2- u. 1-gliedrig. [161] Schief rhombische Säule, deren stumpfe Seitenkante ($u^1 : u$) = 93° 44′; Winkel der schiefen Endfläche zur stumpfen Seitenkante ($t : m$) = 103° 15′; nebst m-, t- und andern Flächen; spaltbar nach u, m und t. HAUY. Spec. Gew. 6,1; härter als Gyps; morgenroth, von pomeranzengelbem Pulver, durchsichtig, von starker lichtbrechender Kraft, demantglänzend. Verknistert beim Erhitzen unter jedesmaliger dunklerer Färbung. — Künstlich erhält man das Salz als *Chromgelb* durch Fällen des salpetersauren oder essigsauren Bleioxyds mit einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali, oder wohlfeiler nach LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 258) durch kaltes Zusammen-

stellen des noch feuchten schwefelsauren Bleioxyds mit wässrigem einfach-chromsauren Kali. — Auch Bleiweifs liefert mit einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali einfach-chromsaures Bleioxyd und einfach- oder zweifach-kohlensaures Kali. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 228). Beim Fällen der Bleizuckerlösung durch chromsaures Kali in der Kälte erhält man einen blasseren Niederschlag, als in der Wärme, weil ersterer Wasser hält. ANTHON (*Repert.* 76, 129). — Lebhaft citronengelbes Pulver. Die Farbe neigt sich um so mehr ins Röthliche, je mehr halbsaures Salz beigemengt ist. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkelroth. Schmilzt in der Glühhitze, und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelbraunen Masse von braungelbem Pulver; aber schmelzend in kaltes Wasser gegossen, erscheint es, wegen des Amorphismus, roth und liefert auch ein rothes Pulver. MARCHAND.

			VAUQUELIN. natürl.	PFAFF. natürl.	BERZELIUS. natürl.	künstl.
PbO	112	68,29	63,96	67,91	68,38	68,147
CrO^3	52	31,71	36,40	31,72	31,62	31,853
PbO,CrO^3	164	100,00	100,36	99,63	100,00	100,000

Ueber den Schmelzpunct hinaus stark geglüht, wird es unter Verlust von ungefähr 4 Proc. Sauerstoffgas zu einem Gemisch von Chromoxyd und halb-chromsaurem Bleioxyd. $4(PbO,CrO^3) = 2(2PbO,CrO^3) + Cr^2O^3 + 3O$. Dieses Gemisch nimmt bei gelindem Glühen in Sauerstoffgas keinen Sauerstoff wieder auf. Glüht man 100 Th. Chromoxyd mit überschussigem Bleioxyd in Sauerstoffgas, so werden 14,9 Th. Sauerstoff absorbirt, also entsteht hierbei dasselbe Gemenge (nur mit Ueberschuss von Bleioxyd). — Bei heftigem Weifsglühen verliert das chromsaure Bleioxyd nur 4,4 Proc. Sauerstoff, also lange nicht so viel, wie nöthig wäre, wenn Bleioxyd und Chromoxyd bleiben sollte. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 19, 65). — Das Salz, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, fängt schon unter der Glühhitze durch Wasserbildung zu erglühen an, schwärzt sich unter Ausscheidung von Bleikügelchen, und verliert bei schwächerem Erhitzen 10,7, bei stärkerem 11,8 Proc. Sauerstoff. $2(PbO,CrO^3)+5H=2Pb+Cr^2O^3+5HO$; nach dieser Berechnung müssen 100 Th. Salz 12,2 Th. Sauerstoff verlieren. Leitet man über diese Masse wieder Sauerstoffgas, so nimmt sie in der Hitze unter lebhafter Feuerentwicklung wieder 7 Proc. Sauerstoff auf. MARCHAND. — Beim Glühen mit Kohle wird das Salz zu Chromoxyd und Blei reducirt. MOSER. — Glüht man, aus 4 bis 8 Th. dieses Salzes [162] und 1 Th. Schwefel mit Wasser geformte, Kugeln nach dem Trocknen in einer Glasröhre, so erscheinen sie nach völligem Erkalten schmutzig braungrün, und entzünden sich an der Luft unter Erglühen und Entwicklung schwefliger Säure; concentrirte Salpetersäure nimmt daraus unter Wärmeentwicklung viel Chromoxyd und Bleioxyd auf; kalte Essigsäure zieht viel Bleioxyd aus. ANTHON (*Repert.* 81, 358). — Das Salz wird durch Kochen mit wässrigem kohlensauren Kali zuerst zinnoberroth [Salz a], dann gelbweifs [kohlensaures Bleioxyd]; die Flüssigkeit hält neben der Chromsäure viel Bleioxyd, welches bei Zusatz von Salpetersäure als chromsaures Bleioxyd völlig niederfällt. BRANDENBURG (*Scher. N. Ann.* 3, 61). — Es löst sich vollständig in Kalilauge, VAUQUELIN; die in der Hitze gesättigte Lösung setzt nach einigen Tagen feine gelbrothe Blättchen von Salz a ab. WÖHLER u. LIEBIG. — Erhitzte Schwefelsäure zersetzt das Salz unter Bildung von schwefel-

saurem Bleioxyd; erwärmte Salzsäure gibt unter Bildung von Chlorblei und Entwicklung von Chlorgas eine grüne Lösung von salzsaurem Chromoxyd. Hält die Salzsäure Weingeist, so entsteht die grüne Lösung unter Bildung von Salznaphtha. Das Salz löst sich nicht in reinem und in Salmiak-haltendem Wasser, aber nach CONEYBEARE (*Edinb. Phil. J.* 7, 109) ein wenig in solchem, welches chromsaures Kali hält.

Blei und Uran.

Uranoxyd-Bleioxyd. — 1. Man fällt ein wässriges Gemisch von salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Uranoxyd durch Ammoniak. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 258). — 2. Man kocht frischgefälltes kohlensaures Bleioxyd so lange mit essigsaurem Uranoxyd, bis ersteres gelbroth gefärbt ist, und kocht es dann noch mit frischem essigsauren Uranoxyd. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 228). — 3. Man fällt Bleiessig durch salpetersaures Uranoxyd. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 335). — Gelbroth, wird beim Glühen braunroth, dann bald wieder gelbroth; brennt sich im Porcellanofen strohgelb, ohne alle Reduction. WERTHEIM. Wird durch Glühen zimmetbraun. Liefert, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, unter Verlust von 6,34 Proc. Sauerstoff, ein dunkelbraunes Pulver [Gemeng von Uranoxydul und Blei], welches, nach völligem Erkalten der Luft dargeboten, sich entzündet und unter Erglühen wieder zu Uranoxyd-Bleioxyd verbrennt. ARFVEDSON. $PbO,2U^2O^3+3H=Pb+4UO+3HO$. Löst sich nach dem Glühen sehr schwer in Essigsäure. WERTHEIM.

			WERTHEIM.
PbO	112	28	28,79
$2U^2O^3$	288	72	71,02
$PbO,2U^2O^3$	400	100	99,81

[163]

Blei und Mangan.

A. Uebermangansaures Kali gibt mit salpetersaurem Bleioxyd einen braunen Niederschlag, in kalter Salpetersäure völlig mit brauner Farbe löslich. FORCHHAMMER.

B. Manganoxydul schmilzt mit Bleioxyd zu einem grünen Glase zusammen, welches, wenn es sich an der Luft höher oxydirt, braunroth wird. BERTHIER.

Blei und Arsen.

A. *Arsen-Blei.* — 1. Blei nimmt durch Schmelzen, ohne Feuerentwicklung, $^1/_6$ Th. Arsen auf, und erhält dadurch Sprödigkeit und blättriges Gefüge. Das *Bleischrot* ist Blei mit sehr wenig Arsen. — 2. Durch Reduction des arsensauren Bleioxyds im Kohlentiegel erhält man eine halbductile Legirung von weifsem Bruche, welche bei längerem Weifsglühen im Kohlentiegel alles Arsen verliert. FOURNET.

B. *Arsenigsaures Bleioxyd.* — a. *Halb.* — 1. Man schlägt Bleiessig durch Ammoniak nieder, welches mit arseniger Säure gesättigt ist. — Weifses Pulver; schmilzt in der Hitze unter Verlust gebundenen Wassers zu einer sehr idioelektrischen gelblichen Glasmasse. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 11, 233). — 2. Leitet man den Dampf der arsenigen Säure über glühendes Bleioxyd, so nimmt es diesen rasch auf, kommt in glühenden

Fluss, und erstarrt beim Erkalten zu einem schwefelgelben Schmelz oder Glas, leicht schmelzbar, und auch bei starkem Glühen nicht zersetzbar. Nur bei Ueberschuss des Bleioxyds oder der arsenigen Säure wird etwas Blei oder Arsen reducirt, bei richtigem Verhältnisse entsteht blofs [halb?] arsenigsaures Bleioxyd. SIMON (*Pogg.* 40, 336). — Das arsenigsaure Bleioxyd ist weder in wässrigem Ammoniak, noch arsenigsaurem Ammoniak, und andern Ammoniaksalzen löslich. WITTSTEIN.

			BERZELIUS.
2PbO	224	69,35	68,7
AsO^3	99	30,65	31,3
$2PbO,AsO^3$	323	100,00	100,0

b. *Einfach.* — Man schlägt ein einfach-saures Bleisalz durch wässriges Ammoniak nieder, welches in der Hitze mit arseniger Säure gesättigt ist. — Weifses Pulver. Wird beim Reiben in einem Mörser noch stärker elektrisch, als Schwefel. Schmilzt in der Hitze, unter Verflüchtigung von etwas arseniger Säure und gebundenem Wasser, zu einem gelblichen, sehr idioelektrischen Glase. In Wasser ein wenig löslich. BERZELIUS.

			BERZELIUS. früher.	BERZELIUS. später.
PbO	112	53,08	54,333	52,644
AsO^3	99	46,92	45,667	47,356
PbO,AsO^3	211	100,00	100,000	100,000

C. *Arsensaures Bleioxyd.* — a. *Drittel.* — 1. Durch Fällen des Bleizuckers mittelst halb-arsensauren Natrons, wobei freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt, oder durch Fällen irgend eines Bleisalzes mittelst überschüssigen halb-arsensauren [164] Natrons, wobei sich halb-arsensaures Natron erzeugt. MITSCHERLICH. — Beim Fällen von Bleizucker durch drittel-arsensaures Natron hält der Niederschlag mehr als 3 At. Basis, wenn der Bleizucker vorwaltet; fügt man aber zur Lösung von 1 Th. drittel-arsensaurem Natron die von 1 Th. Bleizucker (hier waltet ersteres Salz vor), so ist der Niederschlag drittel-saures Salz. GRAHAM (*Pogg.* 32, 51. — 2. Durch Digestion von b mit Ammoniak. BERZELIUS. — Weifses, schmelzbares Pulver. BERZELIUS. Färbt sich bei jedesmaligem schwachen Glühen, wobei es noch nicht schmilzt, aber zusammenbackt, gelb. GRAHAM. Löst sich nicht in Wasser. Löst sich nicht in wässrigem Ammoniak und dessen Salzen. WITTSTEIN.

			BERZELIUS (2).	GRAHAM (1).
3PbO	336	74,5	74,75	74,33
AsO^5	115	25,5	25,25	25,67
$3PbO,AsO^5$	451	100,0	100,00	100,00

b. *Halb.* — Bildet sich langsam beim Einwirken von Luft und wässriger Arsensäure auf Blei; fällt nieder beim Vermischen des wässrigen salz- oder salpeter-sauren Bleioxyds mit Arsensäure, oder beim allmäligen Eintröpfeln des halb-arsensauren Ammoniaks, Kali's oder Natrons in überschüssiges einfach-salpetersaures Bleioxyd. BERZELIUS, MITSCHERLICH. — Weifses Pulver. Leichter schmelzbar als a, zu einer undurchsichtigen Masse; krystallisirt nach MITSCHERLICH beim Erkalten, nach H. ROSE nicht. Liefert auf der Kohle in der innern Flamme, unter Verbreitung von Arsengeruch, Bleikörner. H. ROSE. Löst sich in Salz- oder Salpeter-Säure, nicht in Wasser und Essigsäure.

			Berzelius.	Thenard.	Chenevix.
2PbO	224	66.08	65,86	64,3	63
AsO^5	115	33,92	34,14	35,7	33
HO	.	.	.	.	4
$2PbO,AsO^5$	339	100,00	100,00	100,0	100

D. *Dreifach-Schwefelarsenblei.* — $2PbS,AsS^3$. — Rothbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, von braunem Pulver; schmilzt leicht, ohne Operment zu verlieren, und gesteht zu einer metallisch-grauen Masse, von glänzendem krytallischen Bruche und grauem Pulver. Berzelius (*Pogg.* 7, 147). — 10 Th. Bleiglanz, mit 5 Th. Operment im Kohlentiegel weifsgeglüht, verdampfen bis auf 1 Th. ductiles Blei; also begunstigt das Operment die Verflüchtigung des Schwefelblei's. Fournet.

E. *Fünffach-Schwefelarsenblei.* — Bleisalze werden durch das in Wasser gelöste halb-saure Fünffach-Schwefelarsennatrium dunkelbraun, durch das drittel-saure roth gefällt. Beide Niederschläge sind nach dem Trocknen schwarz. Berzelius.

F. *Arsensaures Bleioxyd-Chlorblei.* — In manchem Buntbleierz (III, 137), besonders im gelben, ist die Phosphorsäure zum Theil durch Arsensäure vertreten. Spec. Gew. 7,208 Mohs. Das Erz, welches Arsensäure hält, unterscheidet sich dadurch von dem blofs Phosphorsäure haltenden, dass es auf der Kohle vor dem Löthrohr Arsengeruch [165] verbreitet, und mit Heftigkeit zu Arsen-haltendem Blei reducirt wird. Berzelius, G. Rose.

G. *Arsen-Blei-Kalium.* — Man glüht im gut verschlossenen Tiegel 2 Th. Blei mit 1 arseniger Säure und 2 Weinstein. Die Masse bleibt für sich in Wasser fast unverändert, gibt aber, mit Quecksilber in Berührung, welches das bedeckende Blei hinwegnimmt, in einigen Wochen viel Arsenwasserstoffgas. Serullas (*J. Phys.* 93, 137).

Blei und Antimon.

A. *Antimon-Blei.* — a. $Pb^{18}Sb$? — Auf der Sohle eines Schmelzofens der Mulder Hütte gefunden. Breite dünne 6seitige Säulen mit 2 sehr breiten Seitenflächen, und mit Winkeln der Seitenkanten von ungefähr 144°, 97° und 133°. Spec. Gew. 9,21. Geschmeidig; von der Härte des Kalkspaths; stahlgrau, schmilzt schwieriger, als reines Blei, beschlägt die Kohle erst weifs mit Antimonoxyd, dann mit Zinkoxyd, dann gelb mit Bleioxyd. Kersten (*Pogg.* 55, 118).

			Kersten.
18Pb	1872	93,55	90,10
Sb	129	6,45	6,48
Zn	.	.	1,42
Cu	.	.	1,50
Ag	.	.	0,24
Ni,As,S	.	.	Spur
$Pb^{18}Sb$	2001	100,00	99,74

b. Pb^4Sb. — Ein Gemisch von 416 Th. Blei und 129 Antimon ist blättrig, spröde, blauweifs, glänzend, und verliert beim Weifsglühen im Kohlentiegel kein Antimon. Fournet. — c. Pb^2Sb. — 208 Th. Blei mit 129 Antimon lassen beim Weifsglühen im Kohlentiegel nur wenig Antimon verdampfen. Fournet. — Bei 2 At. Antimon verdampft mehr, bei 6 At. sehr viel. Fournet.

Das *Letternmetall* hält 83 Th. Blei auf 17 Antimon. Herren. — Das Gemisch aus 3 Th. Blei und 1 Antimon ist ductil, aber hart; bei gleichen Theilen ist es spröde und blättrig.

B. *Antimonsaures Bleioxyd.* — Aus salpetersaurem Bleioxyd und antimonsaurem Kali. Bildet sich auch beim Behandeln des Antimonblei's mit heifser Salpetersäure. — Weifser, käseähnlicher Niederschlag; wird durch Erhitzen unter Wasserverlust gelb; unschmelzbar; wird durch Glühen auf Kohle vor dem Löthrohre, unter schwacher Verpuffung, zu Antimonblei; wird durch Salpetersäure nur unvollständig zersetzt. Unlöslich in Wasser. BERZELIUS.

Das *Neapelgelb* ist antimonsaures Bleioxyd. Man mengt innig 1 Th. Brechweinstein, durch Umkrystallisiren von allem Eisen befreit, mit 2 Th. krystallisirtem salpetersauren Bleioxyd und 4 Th. Kochsalz, glüht das Gemenge 2 Stunden lang im hessischen Tiegel bei einer zur Schmelzung desselben hinreichenden Rothglühhitze, trennt die erkaltete Masse durch leichte Schläge vom Tiegel, und zieht das Kochsalz durch Wasser aus. Hierbei vertheilt sich das Neapelgelb zu einem feinen Pulver; hatte man zu stark geglüht, so bildet es eine harte, sich nicht zertheilende Masse. — Wohlfeiler aber nicht so schön, erhält man das Neapelgelb durch Mengen von 2 Th. einer aus gleichen Theilen Blei und Antimon [166] bereiteten und gepulverten Legirung (oder auch gepulverter Buchdruckerlettern) mit 3 Th. Salpeter und 6 Kochsalz, dann Rothglühen und Auswaschen, wie oben. BRUNNER (*Pogg.* 44, 137; auch (*J. pr. Chem.* 10, 196). — Aeltere Vorschriften: 12 Th. Bleiweifs, 3 Antimonium diaphoreticum, 1 Salmiak, 1 Alaun oder Pottasche; oder: 16 graues Schwefelantimon, 24 Blei, 1 Kochsalz, 1 Salmiak u. s. w. — Zuerst gelinde, dann einige Stunden an der Luft stärker geglüht und gewaschen. — Pomeranzengelbe, sehr haltbare Oelfarbe.

C. *Dreifach-Schwefelantimonblei.* — Bleigrau, metallglänzend, leicht schmelzbar; gibt auf der Kohle schweflige Säure und weifsen, dann gelben Beschlag. Lässt nach FOURNET, im Kohlentiegel weifsgeglüht, Antimonblei. Wird durch heifse Salpetersäure in ein weifses Pulver von antimonsaurem Bleioxyd verwandelt. Löst sich in kochender concentrirter Salzsäure unter Hydrothionentwicklung. — a. *Sechstelsaures.* — *Kilkbrickenit.* — Von 6,407 spec. Gew. APJOHN (*Jahresber.* 22, 193).

Kilkbrickenit.			APJOHN.	Oder:		
6Pb	624	69,57	68,87	6PbS	720	80,27
Sb	129	14,38	14,39	SbS^3	177	19,73
9S	144	16,05	16,36			
Fe	. .	. .	0,38			
$6PbS,SbS^3$	897	100,00	100,00		897	100,00

b. *Fünftelsaures.* — *Geokronit.* — Von Sala: Von 5,88 spec Gew., derb hellbleigrau. SVANBERG (*Pogg.* 51, 535). Von Merida: 6,43 spec. Gew. SAUVAGE (*Jahresber.* 21, 185).

Geokronit.			SAUVAGE.				SVANBERG.
5Pb	520	66,92	64,89	55Pb	5720	69,11	66,45
Sb	129	16,60	16,00	6Sb	774	9,35	9,58
8S	128	16,48	16,90	5As	375	4,53	4,70
Cu	. .	. .	1,60	88S	1408	17,01	16,26
				ZnO,11,—FeO,42,—Cu1,52,—Bi,AgSpur			2,05
$5PbS,SbS^3$	777	100,00	99,39		8277	100,00	99,04

Im Geokronit von Sala ist ein Theil des Antimons durch Arsen vertreten.

c. *Drittelsaures.* — *Boulangerit.* — Krystallisch faserig oder feinkörnig; von 5,69 bis 5,97 spec. Gew. Dunkelbleigrau.

	Boulangerit.		BOULANGER. Molières.	THAULOW. Lappland.	BROMEIS. Nerschinsk.	ABENDROTH. Oberlahr.
3Pb	312	58,10	53,8	55,57	56,29	55,60
Sb	129	24,02	25,5	24,60	25,04	25,40
6S	96	17,88	18,6	18,86	18,22	19,05
Fe	.	.	1,2			
Cu	.	.	0,9			
3PbS,SbS³	537	100,00	100,0	99,03	99,55	100,05

d. *Halbsaures.* — *Federerz.* — Zarte, blei- und rauch-graue Nadeln. [Dicht als *Heteromorphit.* RAMMELSBERG u. ZINKEN (*Pogg.* 77, 236 ff.). L.]

	Federerz.		H. ROSE.	RAMMELSBERG. Heteromorphit.	Oder:		
2Pb	208	49,88	46,87	48,48	2PbS	240	57,55
Sb	129	30,93	31,04	32,98	SbS³	177	42,45
5S	80	19,19	19,72	20,32			
	Fe 1,30, — Zn 0,08		1,38				
2PbS,SbS³	417	100,00	99,01			417	100,00

[167] e. *Zweidrittelsaures.* — *Jamesonit.* — Rhombische Säule; u¹ : u = 101° 20′; spec. Gew. 5,56.

	Jamesonit.		H. ROSE. Cornwall.	SCHAFFGOTSCH. Estremadura.
3Pb	312	43,70	40,75	39,97
2Sb	258	36,13	34,40	32,62
9S	144	20,17	22,15	21,79
Bi	.	.	.	1,06
Cu	.	.	0,13	Zn 0,42
Fe	.	.	2,30	3,63
3PbS,2SbS³	714	100,00	99,73	99,49

f. *Dreiviertelsaures.* — *Plagionit.* — Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen Systems. u¹ : u = 120° 49′; spaltbar nach u. Spec. Gew. 5,4; dunkelbleigrau. Verknistert beim Erhitzen. ZINKEN (*Pogg.* 22, 492), G. ROSE (*Pogg.* 28, 421).

	Plagionit.		G. ROSE.	KUDERNATSCH. Wolfsberger Grube.
4Pb	416	41,15	40,52	40,98
3Sb	387	38,28	37,94	37,53
13S	208	20,57	21,53	21,49
4PbS,3SbS³	1011	100,00	99,99	100,00

g. *Einfach-saures.* — *Zinkenit.* — 6seitige Säulen, wahrscheinlich, wie beim Aragonit, aus rhombischen Säulen zusammengesetzt; von 5,31 spec. Gew. und unebenem Bruche; weicher als Kalkspath. Verknistert stark vor dem Löthrohr. G. ROSE (*Pogg.* 7, 91). Verliert, in Wasserstoffgas geglüht, allen Schwefel, während Antimonblei bleibt. WÖHLER.

	Zinkenit.		H. ROSE. Wolfsberger Grube.	Oder:		
Pb	104	35,02	31,84	PbS	120	40,4
Sb	129	43,43	44,39	SbS³	177	59,6
4S	64	21,55	22,58			
Cu	.	.	0,42			
PbS,SbS³	297	100,00	99,23		297	100,0

D. *Fünffach-Schwefelantimonblei.* — Fügt man zu der überschüssigen Lösung des drittelsauren Fünffach-Schwefelantimonnatriums

nach und nach unter fleissigem Schütteln eine Lösung von Bleizucker, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Derselbe, bei abgehaltener Luft geglüht, verliert Schwefel, neben einer Spur schwefliger Säure, und lässt 94 bis 95 Proc. Rückstand, von der Zusammensetzung des Boulangerits ($3PbS,SbS^3$). Kochende Kalilauge zieht aus dem Niederschlage, unter Zurücklassung des Schwefelblei's, das Schwefelantimon, aus dem Filtrat durch Säuren ohne Hydrothionentwicklung fällbar. — Fügt man umgekehrt die Lösung des Schlippe'schen Salzes nach und nach zu der überschüssigen Lösung des Bleizuckers, und kocht das Gemisch noch einige Zeit, so hält der Niederschlag ein Gemenge von $8PbS$ und SbO^5 (vgl. II, 763, Mitte). Derselbe gibt beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen viel schweflige Säure, ein Sublimat von Antimonoxyd und einen halbgeschmolzenen bleigrauen Rückstand. RAMMELSBERG *Pogg.* 52, 223).

[168]

			RAMMELSBERG.
3Pb	312	54,83	55,64 bis 57,46
Sb	129	22,67	
8S	128	22,50	20,28 „ 21,55
$3PbS,SbS^5$	569	100,00	

Blei und Tellur.

A. *Tellur-Blei.* — Beide Metalle schmelzen leicht zusammen. Das natürliche Tellurblei ist derb, nach den Flächen des Würfels spaltbar, von 8,159 spec. Gew., von Kalkspathhärte, zu feinem Pulver zerreibbar, und gelblich zinnweifs. Es färbt auf der Kohle die Löthrohrflamme blau, schmilzt in der innern zu einer Kugel, die immer kleiner wird, bis ein kleines Silberkorn übrig ist; dieses ist mit einem innern Ring von verflüchtigtem und wieder niedergeschlagenem Tellurblei umgeben, und mit einem äufsern braungelben, welcher die darauf gerichtete Löthrohrflamme blau färbt, und dabei verschwindet: in der äufsern Flamme ist der metallische Beschlag geringer, der gelbbraune bedeutender. Beim Schmelzen in einer offenen Glasröhre bildet sich rund um die Probe ein Ring von weifsen Tropfen, und der aufsteigende weifse Rauch liefert ein weifses Sublimat, welches sich beim Erhitzen zu Tropfen zusammenzieht (Telluroxyd). Löst sich schon in kalter Salpetersäure; schneller in heifser. G. ROSE (*Pogg.* 18, 68).

			G. ROSE (vom Altai).
Pb	104	61,9	60,35
Te	64	38,1	38,37
Ag	. .	. .	1,28
PbTe	168	100,0	100,00

B. *Tellurigsaures Bleioxyd.* — a. *Basisch.* — Tellurigsaures Kali gibt mit Bleiessig einen voluminosen, durchscheinenden, etwas löslichen Niederschlag. — b. *Einfach.* — Durch Fällen des Bleizuckers. Der weifse Niederschlag wird beim Erhitzen, unter Wasserverlust, gelb, und schmilzt dann zu einer durchscheinenden Masse. Er wird vor dem Löthrohr auf der Kohle, unter schwacher Verpuffung, zu Tellurblei reducirt. Leicht in Säuren löslich. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
PbO	112	58,33	57,8
TeO^2	80	41,67	42,2
PbO,TeO^2	192	100,00	100,0

C. *Tellursaures Bleioxyd.* — a. *Basisch.* — Einfach-tellursaures Kali gibt mit Bleiessig einen weifsen, voluminosen, schwer zu

waschenden, in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlag. — b. *Einfach.* — Der Niederschlag mit Bleizucker ist weifs, schwer, und etwas in Wasser löslich. — c. *Zweifach.* — Durch Fällen des Bleizuckers mit zweifach-tellursaurem Kali oder Natron. Der Niederschlag ist leichter in Wasser löslich als b. — d. *Vierfach.* — Der mit vierfach-tellursaurem Alkali erhaltene Niederschlag wird beim Glühen gelb, beim Erkalten wieder weifs. Löst sich, auch nach dem Glühen, in verdünnter Salpetersäure; löst sich weniger in Essigsäure, und bleibt beim Verdunsten derselben als weifses Pulver; löst sich ziemlich in Wasser. Berzelius.

[169] D. *Zweifach-Schwefeltellurblei.* — Der braune Niederschlag wird beim Trocknen schwarz, gibt beim Glühen in der Retorte Wasser, und lässt eine graue, metallglänzende Masse. Berzelius.

Blei und Wismuth.

A. *Wismuth-Blei.* — Beide Metalle vereinigen sich leicht in jedem Verhältnisse und unter Verdichtung. Sind 3 At. Blei mit 2 Wismuth verbunden, so zeigt das Gemisch nur Einen Erstarrungspunct (III, 97), und zwar bei 129°; bei andern Verhältnissen kommt aufser diesem noch ein höherer vor, welcher bei Pb^2Bi bei 146 und bei PbBi bei 143° liegt. Rudberg. — a. Mit wenig Wismuth bleibt das Blei streckbar, wird aber viel zäher. — b. $Pb^3Bi = 312 : 213$. Schmilzt zwischen 163 und 171°. Döbereiner (*Schw.* 42, 182). — c. 1 Th. Blei zu 1 Wismuth: Spröde, von blättrigem Gefüge, der Farbe des Wismuths und 10,7097 spec. Gew. Muschenbroek. Hellbleigrau, von dichtem Korn, dehnt sich beim Erstarren nicht aus. Marx. — d. 1 Th. Blei auf 2 Wismuth: Von krystallischem, grobkörnigem Bruch, dehnt sich beim Erstarren nicht deutlich aus. Marx. — e. 1 Th. Blei auf 3 Wismuth: Von blättrigem Bruch, dehnt sich ein wenig aus. Marx. — f. 1 Th. Blei auf 8 Wismuth: Grofsblättrig, von der Farbe des Antimons, dehnt sich beim Erstarren aus. Marx (*Schw.* 58, 463). [Nach Thomson ist das spec. Gew. der Legirung PbBi = 10,831, sie schmilzt bei 134,3°; $PbBi^2$ hat das spec. Gew. = 10,509 und schmilzt bei 128,2°. Liebig u. Kopp (*Jahresb.* 1847 u. 48. 1040). Bi^3Pb^2 schmilzt bei 122,4°. Person. W.]

B. *Dreifach-Schwefelwismuthblei.* — *Kobellit.* — Von 6,29 bis 6,32 spec. Gew. und strahligem Bruch; dunkelgrau, metallglänzend, dem rohen Spiefsglanz ähnlich; nicht sehr hart, von schwarzem Pulver. Entwickelt, in der offenen Röhre geglüht, schweflige Säure und Antimonoxyd; schmilzt zuerst unter starkem Brausen, dann ruhig, und umgibt sich mit gelbem Glase. Beschlägt in der schwächern Löthrohrflamme die Kohle weifs, in der stärkern, unter Schmelzung, gelb; raucht stark in der innern Flamme und gibt ein weifses Metallkorn. Schmilzt mit kohlensaurem Natron zusammen, und zieht sich in die Kohle, ein halbgeschmeidiges Metallkorn lassend. Setterberg (*Pogg.* 55, 635).

			Setterberg (von Nerike).
3PbS	360	57,97	46,36
BiS^3	261	42,03	33,18
FeS	. .	. . .	4,72
Cu^2S	. .	. . .	1,08
SbS^3	. .	. . .	12,70
Bergart	. .	. . .	1,45
$3PbS,BiS^3$	621	100,00	99,49

Vielleicht vertritt in diesem Erz FeS einen Theil von PbS, und SbS^3 einen Theil von BiS^3.

Blei und Zink.

Blei-Zink. — Das Blei nimmt willig Zink auf und wird dadurch härter, ohne bei irgend einem Verhältnisse die Ductilität zu verlieren. J. F. GMELIN. Mit 1/6 bis 1/3 Zink im Kohlentiegel weifsgeglüht, verliert das Blei alles Zink. FOURNET.

[170]

Blei und Zinn.

A. *Blei-Zinn.* — Blei und Zinn sind in jedem Verhältnisse vereinigbar. Das Gemisch ist härter, zäher und leichtflüssiger, als Zinn oder Blei. Essig löst daraus, wenn es auf 1 Th. Zinn nicht über 3 Blei enthält, blofs Zinn auf. PROUST, GUMMI, PFAFF (*Ann. Chim.* 57, 13; *Schw.* 6, 225; 11, 14).

Das Gemisch hat ein geringeres spec. Gew., als die Rechnung als mittleres findet; 2 Maafse Zinn vereinigen sich mit 1 Maafs Blei fast ohne Volumveränderung (auf der Tabelle mit 2 : 1 M. bezeichnet); aber je mehr von diesem Punct an die Menge des Blei's oder Zinns vermehrt wird, desto gröfser wird die Differenz zwischen dem wirklichen und dem berechneten spec. Gewichte, wie folgende Tabelle zeigt. Auf derselben ist zugleich der Schmelzpunct (= Schm.) der Gemische angegeben. KUPFFER (*Kastn. Arch.* 8, 331; *Ann. Chim. Phys.* 41, 289). Es sind einige Bestimmungen THOMSON's hinzugefügt.

	KUPFFER.				THOMSON.			
	Spec. Gew. Wirkl.	Berechn.	Diff.	Schm.	Spec. Gew. Wirkl.	Berechn.	Diff.	Schm.
Sn^6Pb	7,9210	7,9326	116					
Sn^5Pb	8,0279	8,0372	93	194				
Sn^4Pb	8,1730	8,1826	96	189	7,850	8,545	695	190,0°
Sn^3Pb	8,3914	8,3983	69	189	8,549	9,002	453	182,8
2 : 1M	8,6371	8,6375	4	194				
Sn^2Pb	8,7454	8,7518	64	196	8,688	9,209	521	182,8
SnPb	9,4263	9,4366	103	241	9,288	9,899	611	182,2
$SnPb^2$	10,0782	10,0936	154					
$SnPb^3$	10,3868	10,4122	254	239				
$SnPb^4$	11,5551	10,6002	431					

REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 136) fand das spec. Gew. von Sn^2Pb = 8,777 und das von SnPb = 9,387 bei 13,3°.

Die Legirung Sn^3Pb hat blofs Einen Erstarrungspunct, bei 187°; die übrigen Legirungen zeigen aufserdem noch einen höheren, und zwar $Sn^{12}Pb$ bei 210°, — Sn^6Pb bei 200°, — Sn^4Pb bei 190°, — Sn^2Pb bei 200°, — SnPb bei 240°, — $SnPb^2$ bei 270° und $SnPb^3$ bei 280°. RUDBERG.

32 Th. Zinn auf 1 Blei: *Vierstempliges Zinn.* — 5 Th. Zinn auf 1 Blei: *Dreistempliges Zinn.* Das gewöhnliche gesetzliche Verhältniss für Zinngefäfse. — 4 Th. Zinn auf 1 Blei: *Fünfpfündiges Zinn.* — 3 Th. Zinn auf 1 Blei: *Vierpfündiges Zinn.* — 2 Th. Zinn auf 1 Blei: *Zweistempliges* oder *dreipfündiges Zinn*; *schwaches Schnellloth* der Blechschmiede. — 1 Th. Zinn auf 1 Blei: *Zweipfündiges Zinn; gewöhnliches Schnellloth.* — 1 Th. Zinn auf 2 Blei: *Starkes Schnellloth.*

B. *Zinnsaures Bleioxyd.* — Ein Gemisch aus Blei und Zinn oxydirt sich beim Schmelzen an der Luft viel leichter, als jedes dieser Metalle für sich, wegen der Affinität der 2 entstehenden Oxyde gegen einander; das Gemisch von 1 Th. Zinn mit 4 bis 5 Blei verbrennt in der Glühhitze, wie Kohle, und brennt dann von selbst fort, gleich schlechtem Torf, unter Bildung blumenkohlförmiger Auswüchse. BERZELIUS. In der

Legirung enthaltenes Platin erschwert die Verbrennung; Gold hindert sie nicht, und scheint dabei in purpurnes Oxyd verwandelt zu werden. Fox (*J. Roy. Inst.* 1, 626). — Beim Vermischen von wässrigem zinnsauren Kali mit einem Bleisalz fällt nur wenig weifses zinnsaures Bleioxyd nieder; es scheint etwas löslich zu sein. Moberg. — Die durch Oxydation des Bleizinns erhaltene zinnische Bleiasche, oder bleiische Zinnasche, schmilzt für sich oder mit Kieselerde und Alkali zu einem weifsen, undurchsichtigen *Schmelz* zusammen. *Zifferblätter* und anderes *weifses Email*.

C. *Antimon-Blei-Zinn.* — Antimonzinn wird durch Zusatz von Blei spröde. Chaudet.

[171] D. *Wismuth-Blei-Zinn.* — 2 Th. Wismuth auf 1 Blei und 1 Zinn, Rose's; oder 8 Th. Wismuth auf 5 Blei und 3 Zinn, Newton's und D'Arcet's; oder 5 Th. Wismuth auf 2 Blei und 3 Zinn, Lichtenberg's leichtflüssiges Metallgemisch, — bilden mit einander Legirungen, die schon unter dem Siedpuncte des Wassers schmelzen. Das Gemisch von 426 Th. (2 At.) Wismuth, 177 (3 At.) Zinn und 312 (3 At.) Blei schmilzt nach Döbereiner bei 99°. — Rose's Gemisch schmilzt bei 93,75°. G. A. Ermann (*Pogg.* 20, 283). — Nach welchem Verhältniss auch die 3 Metalle gemischt sind, so zeigen sie einen fixen Erstarrungspunct bei 98°, und aufserdem 2 höhere, bewegliche. Rudberg. — Das Rose'sche Gemisch dehnt sich beim Erstarren nicht aus, sondern erst unter dem Erstarrungspuncte, daher eine Glasröhre, in welche man das geschmolzene Gemisch gezogen hat, der Länge nach platzt, wenn sie fast ganz abgekühlt ist. Marx (*Schw.* 58, 468).

Sn^4Pb^2Bi hat 9,194 spec. Gew. bei 11° und schmilzt bei 120°; Sn^2PbBi hat 9,253 spec. Gew. bei 20° und schmilzt bei 95°. Regnault (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 137).

120 Pfund eines Gemisches von 3 Th. Zinn, 2 Blei und 5 Wismuth lieferten beim Erkalten ziemlich deutliche Krystalle, noch unter 100° schmelzbar, welche hielten: Sn 15,76, — Pb 26,56, — Bi 57,68, also eine gleiche Atomzahl der 3 Metalle. Löbell (*J. pr. Chem.* 26, 511).

Kalium, zum leichtflüssigen Gemisch gefügt, erhöht dessen Schmelzpunct. H. Davy.

E. *Blei-Zinn-Zink.* — Blofs das Gemisch $ZnSn^9Pb^2 = ZnS^3,2PbSn^3$ zeigt nur Einen Erstarrungspunct, und zwar bei 168°; bei andern Verhältnissen zeigen sich noch 2 höhere Erstarrungspuncte, b und c. A. u. L. Svanberg (*Pogg.* 26, 280).

Atome.					
Zn	Sn	Pb	a	b	c
3	11	2	168	. .	182
1	6	1	168	171	204
1	9	1	168	178	183
1	9	2	168	.	.
1	12	2	168	.	178

Atome.					
Zn	Sn	Pb	a	b	c
1	12	3	168	172	
1	18	4	168	172	178
1	21	6	168	.	175
1	33	10	168	.	178

Fernere Verbindungen des Blei's.

Mit Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Iridium.

[172] VIERUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

EISEN.

BERGMAN de analysi ferri. *Opusc.* 3, 1.
THENARD. Oxyde des Eisens. *Ann. Chim.* 56, 59; auch *N. Gehl.* 3, 643.
BUCHOLZ. Eisenoxyde. *N. Gehl.* 3, 696.
GAY-LUSSAC. Eisenoxyde. *Ann. Chim.* 80, 163; auch *Gilb.* 42, 265. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 1, 33.
BERZELIUS. Verbindungen des Eisens mit Schwefel und Sauerstoff. *Gilb.* 37, 296; 42, 277. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 5, 149; auch *N. Tr.* 2, 2, 359. — *Pogg.* 7, 393.
RINMANN. Geschichte des Eisens und s. Anwendung für Gewerbe und Handwerker; übers. v. GEORGI. Berl. 1785.
KARSTEN. Handbuch der Eisenhüttenkunde. Halle 1816. — System der Metallurgie 1831—32. B. 4.

Fer, Ferrum, Mars.

Geschichte. Moses spricht schon von eisernen Messern und Waffen; die Waffen der alten Griechen bestanden aber wegen der schwierigen Darstellung des Eisens meistens aus einem Gemisch von Kupfer und Zinn. — BERGMAN, PROUST, BUCHOLZ, GAY-LUSSAC und BERZELIUS haben vorzüglich seine chemischen Verhältnisse untersucht; FREMY entdeckte die Eisensäure.

Vorkommen. Das ausgebreitetste schwere Metall; selten gediegen, theils in Meteormassen, theils in feinen Körnern im Glimmerschiefer (*Kastn. Arch.* 11, 364) und im Cerit (*Ann. Pharm.* 11, 245); als Eisenoxydoxydul; als Eisenoxyd; als Oxydhydrat; als kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures, salzsaures, kieselsaures, titansaures, tantaligsaures, tantalsaures, scheelsaures, arsensaures und kleesaures Oxydul oder Oxyd; als mit Alaunerde oder Chromoxyd verbundenes Oxydul; als Achtsiebentel-Schwefeleisen, als Zweifach-Schwefeleisen; als Schwefeleisen, mit andern Schwefelmetallen verbunden, im Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz, Arsenkies und Sternbergit; endlich noch in geringer Menge, oft als mannigfaltig färbendes Princip, in sehr vielen Mineralkörpern, und in den meisten organischen Körpern.

Darstellung im Grofsen. Vorzüglich aus, Eisenoxydul oder Oxyd enthaltenden Erzen, welche gewöhnlich zur Entfernung von Schwefel, Arsen u. s. w. zuvor geröstet, und dann grob verkleinert mit Kohle oder Kooke und einem das Schmelzen der im Eisenerze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlage in hohen Schachtöfen, *Hoheisenöfen*, geschichtet und durch starkes Gebläse bis zum stärksten Weifsglühen erhitzt werden. Hält das Eisenerz Alaun- und Kiesel-Erde, so dient Kalk als Flussmittel; zu einem kalkhaltigen Erz werden umgekehrt Kiesel- und Alaun-Erde haltende Mineralien gefügt; am besten ist es, Kalk-haltende Eisenerze mit Kieselerde-haltenden zu versehmelzen, die sich wechselseitig als Fluss dienen. *Gattiren.* — Das aus der schmelzenden Masse sich reducirende Eisen, *Roheisen, Gusseisen*, welches man von Zeit zu Zeit von der darüber stehenden Schlacke befreit, und einigemal täglich unten [173] auslaufen lässt, oder ausschöpft, und welches mit den beim Gusseisen angegebenen Materien verunreinigtes Eisen ist, wird im Grofsen durch eine theilweise Oxydation, das *Eisenfrischen* oder den *Frischprocess*, gereinigt, wobei die fremdartigen Stoffe sich vorzugsweise oxydiren und so theils als Gas, theils als Schlacke, *Frischschlacke*,

trennen, während ein reineres, schmiedbares Eisen, *Frischeisen, Stabeisen, Schmiedeisen*, zurückbleibt. Der sich theils durch die Luft, theils durch die erzeugte Frischschlacke oxydirende Kohlenstoff entweicht als Kohlenoxydgas; die Frischschlacke besteht aus kieselsaurem Kalk, Bittererde, Alaunerde, Manganoxydul, Eisenoxydul u. s. w. Im Verhältniss als das Eisen reiner wird, geht es aus dem geschmolzenen Zustande in einen bröcklichen über; bei weiter fortschreitender Reinigung schweifst es zusammen, und wird dann unter dem Hammer oder zwischen Walzen völlig vereinigt und in Stangen geformt. Diese Oxydation erfolgt entweder durch Schmelzung mittelst Gebläses und Kohlen, *Frischarbeit auf Heerden;* oder mittelst der Steinkohlenflamme in Flammöfen, *Puddlingsarbeit.*

Das Stabeisen hält noch gegen $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff, der es härter macht; meistens sehr wenig Silicium; bisweilen Phosphor, der es kaltbrüchig, oder Schwefel, Arsen, Kupfer, die es rothbrüchig machen, und andere Metalle. — *Reinigung.* — 1. Durch Schmelzen der Eisenfeile mit $^1/_4$ Hammerschlag unter einer Decke von gepulvertem grünen Glase oder selbst bereitetem Glase, welches frei von schweren Metallen ist, in einem verkitteten Tiegel mittelst sehr heftigen Gebläsefeuers. Broling. — 2. Durch Reduction eines reinen Eisenoxyds durch Wasserstoffgas. Berzelius.

Eigenschaften. Das Eisen zeigt sich bisweilen nach den Flächen des Würfels spaltbar. Dies fand Wöhler (*Pogg.* 26, 182) an Eisenplatten, welche unter der Rast des Hoheisenofens eingemauert, und während der ganzen Schmelzarbeit einer heftigen Glühhitze ausgesetzt gewesen waren, und Breithaupt (*J. pr. Chem.* 4, 245) am Aachner Meteoreisen. Auch fand Wöhler in den Höhlungen einer grofsen Walze aus Gusseisen in Oktaedern krystallisirtes Eisen. Im geschmiedeten Zustande hat das Eisen fasriges Gefüge. Es ist von allen ductilen Metallen das härteste und zäheste; lässt sich nicht in sehr dünne Platten ausbreiten, aber zu sehr feinem Drath ziehen. Das nach (1) durch Schmelzen mit Hammerschlag gereinigte zeigt nach dem Erstarren 7,8439 spec. Gew., welches beim Auswalzen zu Platten oder Ausziehen zu Drath eher zu- als ab-nimmt, Broling; reinstes weiches Stabeisen, nur eine Spur Kohle haltend, zeigt 7,79 spec. Gew. Karsten, und gewöhnliches Stabeisen 7,788 Brisson. — Das Eisen wird in der Rothglühhitze weicher und zäher; lässt sich in der Weifsglühhitze zusammenschweifsen; zerbröckelt bei einer über den Schweifspunct gehenden Hitze unter dem Hammer, und schmilzt bei einem der höchsten Hitzgrade, nach Pouillet bei 1550° C., nach Daniell bei 1587°, nach Morveau bei 6346° C., oder 175° Wedgw., nach Mackenzie bei 158° Wedgw. Verdampft in einer noch höhern Temperatur, wie sie sowohl durch den Hare'schen Deflagrator, als durch das Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas hervorgebracht wird. Leitet man den elektrischen Strom [174] des Deflagrators mittelst Kohlenspitzen durch Eisen, welches sich im Vacuum befindet, so entsteht Eisendampf, welcher beim Hinzulassen von Luft mit einem Blitze verbrennt, unter Absatz eines gelbrothen Ueberzugs an das Glas. Hare. — Wird vom Magnete gezogen; lässt sich leicht attractorisch machen, verliert jedoch diese Eigenschaft um so schneller wieder, je freier es von Kohlenstoff ist. — Das durch Wasserstoffgas aus dem Oxyde reducirte Eisen ist ein graues Pulver, Berzelius; dasselbe leitet nicht die Electricität, Higgins u. Draper (*N. Edinb. Phil. J.* 14, 315).

[Fuchs nimmt einen Dimorphismus des Eisens an und erklärt dadurch die verschiedenen Eigenschaften, welche das Eisen als Roheisen, Stabeisen und Stahl zeigt, und die man bisher durch die gefundenen Abweichungen in einem geringen Kohlenstoffgehalt zu erklären gesucht hat (s. unten). Nach Fuchs ist das geschmeidige Stabeisen tesseral und das spröde Roheisen rhomboedrisch krystalli-

sirt; der Gehalt des letzteren an Kohlenstoff (Graphit) ist nur darum von Bedeutung, weil er durch seine rhomboedrische Krystallisation die im Eisen liegende Disposition zu derselben Gestaltung anregt. Den Stahl betrachtet Fuchs als eine Legirung von tesseralem und rhomboedrischem Eisen, welche sich dadurch von andern Legirungen unterscheidet, dass, ohne dass etwas dazu kommt oder daraus entfernt wird, sich ihre Eigenschaften auffallend ändern können, wie dieses der gehärtete und ungehärtete Stahl zeigen. Diese Verschiedenheit hat ihren Grund darin, dass sich durch eine im Innern vorgehende Umgestaltung das Verhältniss beider Eisenarten ändert, so dass das tesserale Eisen bald das Uebergewicht erhält (im ungehärteten Stahl), bald durch das rhomboedrische so sehr zurückgedrängt ist, dass der (gehärtete) Stahl dem Spiegeleisen nahe kommt. — Mit dieser Ansicht im Einklange steht sowohl Schafhäutls Beobachtung, dass gehärteter Stahl im Demantmörser in Körner zerfiel, die zum Theil pulverisirbar, zum Theil weich und dehnbar waren, wie auch die in neuerer Zeit häufig gemachte Erfahrung, dass Stabeisen durch continuirliche Erschütterungen spröde und brüchig wird und sich alsdann auf dem Bruche mehr oder weniger grobkörnig zeigt. (*Abhandl. d. Bair. Acad.* II. Kl. Bd. 7. 1.) L.]

Atomgewicht des Eisens = 17,137 Berzelius, = 25,68 Capitaine (*Ann. Chim. Phys.* 77, 126).

Verbindungen des Eisens.

Eisen und Sauerstoff.

1. Das zusammenhängende Eisen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; dasjenige, welches durch Zersetzung des Eisenoxyds mittelst Wasserstoffgases bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt wurde, nach völligem Erkalten in Wasserstoffgas der Luft dargeboten, entzündet sich schnell und verbrennt zu Oxyd. Magnus (*Pogg.* 3, 81; 6, 509); vgl. (I, 488) und Stromeyer (*Pogg.* 6, 471). Das in der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Eisen entzündet sich erst etwas unter der Glühhitze.

2. Das zusammenhängende, an der Luft bis zum Glühen erhitzte, Eisen bedeckt sich ohne bemerkliche Feuerentwicklung mit Eisenoxyd-oxydul, *Hammerschlag*, welches beim längeren Glühen allmälig zu Oxyd wird. Die gelbe, dann rothe, dann blaue und zuletzt graue Farbe, mit welcher sich das blanke Eisen beim sogenannten Anlassen überzieht, ist von sehr zarten Lagen Oxyd-Oxyduls, die das Licht noch mehr oder weniger durchlassen, abzuleiten. Newton's gefärbte Ringe.

3. An der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum Weifsglühen erhitzt, verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkensprühen zu Oxyd-Oxydul; die Verbrennung hört in der Luft bald auf, setzt sich aber bei dünnen Eisenmassen im Sauerstoffgas fort (vgl. I, 493), und die dadurch entwickelte hohe Hitze bewirkt die Verdampfung eines Theils des Eisens, welches dann zu Oxyd verbrennt. Auch in der Luft brennt eine bis zum funkensprühenden Verbrennen (Schweifsen) erhitzte Eisenstange fort, wenn man entweder die Luft des Gebläses mit Heftigkeit darauf leitet, oder wenn man sie rasch im Kreise bewegt. Addams (*Phil. Mag. J.* 11, 407 u. 446; auch *J. pr. Chem.* 12, 317); Boerley, Stratingh (*N. Br. Arch.* 22, 305); Daeckt (*Pogg.* 31, 496). Beim Feuerschlagen werden zarte Stahltheilchen durch die Reibung am Stein getrennt und auf die Temperatur gebracht, dass sie an der Luft lebhaft verbrennen und ihre Entzündung dem Zunder u. s. w. mittheilen. Daher gibt nach H. Davy (*Gilb.* 17, 446) ein Feuerzeug im luftleeren Raume nur sehr schwache Funken, von leuchtenden Steinstückchen herrührend; nach Demselben entzündet sich das Eisen in sehr dünnen Theilchen noch weit unter dem Glühpuncte.

4. Mit einer dünnen Lage von Wasser bedeckt und der Luft dargeboten, verwandelt sich das Eisen in Oxydhydrat, [175] indem es den

vom Wasser absorbirten Sauerstoff der Luft aufnimmt, und sich als Oxyd mit einem Theil des Wassers vereinigt. Hierbei entsteht zugleich, weil das Eisen etwas Wasser zersetzt, aus dessen Wasserstoff und dem Stickstoff der vom Wasser absorbirten Luft etwas Ammoniak (I, 840—841), welches theils entweicht, theils vom Eisenoxydhydrat gebunden wird. — Befindet es sich unter einer höhern Schicht, der Luft dargebotenen, Wassers, wo also die Uebertragung des Sauerstoffs aus der Luft durch das Wasser auf das Eisen langsamer erfolgt, so bildet sich schwarzes Oxydoxydulhydrat, Hall, indem das langsam entstehende Oxydhydrat das Eisen disponirt, sich durch Wasserzersetzung in Oxydul zu verwandeln, mit welchem sich das Oxyd vereinigt. Wöhler. — Das Eisen hält sich an feuchter Luft, falls sich kein Wasser darauf niederschlägt, z. B. unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, in welcher sich zugleich ein Stück angelaufenes Blei befindet, auf welches allein sich das Wasser absetzt. Hat jedoch das Eisen Risse, die mit Hammerschlag gefüllt sind, so schlägt sich auch auf diesen das Wasser nieder, und von hier aus erfolgt das Rosten. Auch wenn die feuchte Luft kleine Mengen von Hydrothion (welches zuerst Schwefeleisen, dann schwefelsaures Eisenoxydul bildet), Chlor, Salzsäure oder Essigsäure hält, rostet das Eisen bald; aber Kohlensäure und Ammoniak haben keinen Einfluss. v. Bonsdorff (*Pogg.* 42, 332). — Unter Wasser, welches kleine Mengen alkalischer Stoffe hält, rostet das Eisen an der Luft nicht. — Unter wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron bleibt das Eisen Monate lang blank. Sättigt man Wasser bei 22° mit Kalihydrat, so reicht 1 Maafs dieser Lösung hin, um 2000 Maafs Wasser diese schützende Eigenschaft zu ertheilen; hält aber das Gemisch 4000 bis 5000 M. Wasser, so rostet das Eisen unter demselben; es rostet auch unter dem Gemisch mit 1000 bis 2000 M. Wasser, wenn dasselbe fast ganz mit kohlensaurem Gas gesättigt wird. 1 Maafs einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron kann mit 54 M. Wasser verdünnt werden; aber bei 59 M. Wasser rostet das darin befindliche Eisen. 1 Maafs gesättigte Boraxlösung darf höchstens mit 6 M. Wasser verdünnt werden und 1 M. Kalkwasser höchstens mit 3 M., wenn das Eisen darunter nicht rosten soll. Die Ursache liegt nicht etwa darin, dass die Alkalien dem Wasser die Kohlensäure entziehen, denn das Eisen rostet auch unter ausgekochtem Wasser, welches mit kohlensäurefreier Luft in Berührung ist; beim Vermischen von lufthaltigem Wasser mit Kali wird zwar die Luft ausgetrieben, aber diese Austreibung ist bei grofsem Ueberschuss des Wassers nur sehr unvollständig; auch treibt kohlensaures Natron nur wenig Luft aus, und Borax keine, und dennoch schützen sie. Payen (*Ann. Chim. Phys.* 50, 305). — Schon lange vor Payen zeigte Wetzlar (*Schw.* 49, 484), dass Eisen unter, selbst sehr verdünntem Ammoniak und Kali nicht rostet, und unter gesättigten Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali langsamer, als unter reinem Wasser, sofern nach ihm diese Flüssigkeiten weniger Luft absorbirt enthalten. Auch hatte Hall (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 262; auch *Pogg.* 14, 145) gefunden, dass Eisen unter Wasser, in welches Kalk oder Bittererde geworfen wurde, und selbst in einem Gemisch von 1 Th. Kalkwasser mit 4 Th. Wasser nicht rostet. — Das Eisen rostet um so langsamer, je glatter seine Oberfläche; der Rost erzeugt sich vorzüglich in den Rissen. Das reinste Eisen rostet am schnellsten; langsamer das harte, kohlenstoffreichere Stabeisen; hierauf folgt weicher, dann harter Stahl; hierauf weiches, dann hartes Gusseisen. Schwefelgehalt im Eisen befördert das Rosten, Phosphorgehalt scheint es zu erschweren. Unter dem lockeren Eisenoxydhydrat bildet sich eine fester am Eisen hängende dünne schwarze Haut [von Oxydoxydul?]. Durch Berührung mit Zink wird das Eisen [176] nur so lange vor dem Rosten unter Wasser geschützt, als sich das Zink noch nicht mit einer Oxydhaut bedeckt hat. Zinn beschleunigt durch seine Berührung das Rosten des Eisens. Mor. Meyer (*J. techn. Chem.* 10, 833). — Eine aus gusseisernen Teicheln bestehende Wasserleitung verstopfte sich in einigen Jahren durch Bildung tuberculoser Massen von Eisenoxydhydrat. Nach Payen oxydirt sich graues Gusseisen leichter, als weifses, und selbst als Stabeisen; in den eisernen Teicheln kommt graues und weifses Gusseisen gemengt vor; hält nun das Wasser zu wenig Alkali, um das Eisen ganz zu schützen, so

oxydiren sich die aus grauem Eisen bestehenden Stellen, und erzeugen hier die Auswüchse von Rost. Lässt man auf solches Gusseisen ein Gemisch aus 75 Maafs lufthaltigem Wasser und 1 M. gesättigter Lösung von Kochsalz und kohlensaurem Natron wirken, so beginnt die Oxydation in 1 Minute, es entsteht zuerst weifsliches Eisenoxydulhydrat, und Eisenoxydoxydulhydrat, welche sich in gröfserer Entfernung vom Eisen in Oxydhydrat verwandeln, und später bildet sich auch kohlensaures, und durch Oxydation von Siliciumeisen, kieselsaures Eisenoxydul. In Wasser, welches blofs Kochsalz hält, entsteht auch Einfach-Chloreisen. In Wasser, welches 0,2 Proc. Natronhydrat und 0,6 Proc. Kochsalz hält, ist die Oxydation an den Entstehungspuncten mehr umschrieben, und verbreitet sich wurmförmig. An den oxydirten Stellen wird das Eisen graphitreicher, schwärzer und weicher. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 63, 405). Da dieses starke Rosten nur so selten bei den gusseisernen Wasserleitungen vorkommt, so scheint eine eigenthümliche Zusammensetzung des Gusseisens oder des Wassers hierzu nöthig zu sein. GM.

5. Glühendes Eisen, mit Wasserdämpfen in Berührung, verwandelt sich, unter Entwicklung des Wasserstoffgases, in Oxyd-Oxydul, FeO,Fe^2O^3, in kleinen Oktaedern. GAY-LUSSAC, DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 1, 33). Auch bei längerer Einwirkung des Wasserdampfes entsteht kein höheres Oxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 346). Nach HALDAT (*Ann. Chim. Phys.* 46, 70) sollen sich Rhomboeder von Eisenoxyd bilden, denen des Eisenglanzes ähnlich; doch hat er sie nicht chemisch untersucht. — Nach STROMEYER (*Pogg.* 9, 475) nimmt das Eisen verschieden viel Sauerstoff auf, um so mehr, je höher die Temperatur, und je länger der Wasserdampf einwirkt. Nach BUCHOLZ entsteht Oxydul.

6. Bei gewöhnlicher Temperatur und abgehaltener Luft zersetzt das Eisen nicht das gut ausgekochte reine Wasser, es stehe denn mit elektronegativern Stoffen, wie mit gebildetem Eisenoxyd, mit Quecksilber u. s. w. in Berührung; in diesem Falle sowohl, als beim Erhitzen bis zu 50 oder 60° zeigt sich eine schwache Wasserstoffgasentwicklung, und es scheint sich Eisenoxydoxydul zu erzeugen. HALL (*Quart. J. of Sc.* 7, 55),, GUIBOURT (*Ann. Chim. Phys.* 11, 43; auch *J. Pharm.* 4, 241).

7. Bei Gegenwart solcher Säuren, die nicht selbst leicht Sauerstoff abtreten, zersetzt das Eisen schnell das Wasser und verbindet sich, unter Wasserstoffgasentwicklung, als Eisenoxydul mit den Säuren. Selbst in wässriger Kohlensäure erfolgt Wasserstoffgasentwicklung, welche bei Zusatz von Kalk aufhört. HALL.

8. Durch erhitztes Vitriolöl, durch Salpetersäure, unterchlorige Säure und andere Säuren, die den Sauerstoff minder fest halten, durch wässrige unterchlorigsaure Salze, und in der Glühhitze durch salpetersaure Salze, chlorsaure Salze, Salpetergas u. s. w. wird das Eisen auf deren Kosten in [177] Oxyd verwandelt. Mit rauchender Salpetersäure verpufft gelinde erhitzte Eisenfeile. PROUST.

A. *Eisensuboxyd?*

Beim Verbrennen von Eisen im Knallgasgebläse entsteht nicht, wie beim Verbrennen in Sauerstoffgas, Hammerschlag, sondern eine geschmolzene, etwas schmiedbare Masse, welche sich in Salzsäure unter Wasserstoffgasentwicklung zu salzsaurem Eisenoxydul löst, und welche constant 6,79 Proc. Sauerstoff hält, also Fe^4O oder Fe^3,FeO ist. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 18, 184).

B. *Eisenoxydul.*

Protoxyde de Fer. — Bildet sich beim Auflösen des Eisens in solchen wässrigen Säuren, die nicht leicht ihren Sauerstoff abtreten.

Nicht für sich bekannt.

			Lavoisier. Proust.	Döbereiner.	Bucholz.	Berzelius. früher.	Berzelius. später.	Gay-Lussac.
Fe	27	77,143	73	76,9	77	77,22	77,62	77,94
O	8	22,857	27	23,1	23	22,78	22,38	22,06
FeO	35	100,000	100	100,0	100	100,00	100,00	100,00

(FeO = 339,21 + 100 = 439,21. Berzelius.)

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Eisenoxydulhydrat.* — Thenards Angabe, als sei dieses ein eigenthümliches, weifses, niedrigeres Oxyd, wurde von Proust, Bucholz und vorzüglich Berzelius (*Schw.* 22, 334) widerlegt. — Wird niedergeschlagen beim Vermischen eines aufgelösten Eisenoxydulsalzes, welches völlig frei von Oxydsalz ist, mit ausgekochtem wässrigen Kali bei abgehaltener Luft. Die weifsen Flocken müssen bei völlig abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet werden. Man nimmt daher die Fällung durch Kali in einer Flasche vor, welche man hierauf völlig mit ausgekochtem Wasser füllt, und verschliefst. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, decanthirt man die Flüssigkeit bis auf eine kleine Schicht mit dem Heber; hierauf füllt man die Flasche wieder mit kochendem Wasser, welches so langsam zufliefst, dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, schüttelt und verstopft, und reinigt so wiederholt durch Subsidiren und Decanthiren, so schnell als möglich, weil das Eisenoxydul das Wasser bei längerer Berührung zersetzt, und sich in Oxydoxydul verwandelt. Man bringt hierauf den hellgrünen Niederschlag schnell in eine tubulirte Retorte, deren Hals mit einem Hahn versehen ist, aus welchem ein nach unten gebogenes 28 Zoll langes Rohr in Quecksilber tritt, übergiefst den Niederschlag mit etwas Aether, verschliefst den Tubus, erwärmt, bis der Aetherdampf nebst der Luft der Retorte durchs Quecksilber entwichen ist, und bewirkt, während die Retorte warm erhalten wird, durch Abkühlen der Röhre, dass sich darin das Wasser verdichtet, bis der Niederschlag trocken ist. Nach geschlossenem Hahn lässt man erkalten, füllt die Retorte mit Wasserstoffgas, und leert ihren Inhalt unter einer mit Wasserstoffgas gefüllten Glocke möglichst schnell in kleine weitmündige, gut zu verschliefsende Flaschen aus. Fällt man ein Eisenoxydulsalz, statt durch Kali, durch überschüssiges Ammoniak, so entwickelt der Niederschlag bei längerem Stehen Wasserstoffgas, färbt sich immer dunkler, und wird, auf obige Art getrocknet, zu schwarzem, Ammoniak-haltenden, Eisenoxydoxydul. [178] G. Schmidt (*Ann Pharm.* 36, 101). — Das getrocknete Hydrat ist eine schön grüne, bröckliche, leicht zerreibliche Masse. G. Schmidt. Die grüne Färbung ist wohl von einer anfangenden Oxydation abzuleiten. Nicht magnetisch. Wöhler u. Liebig. — Es verwandelt sich an der Luft augenblicklich, unter einer, oft bis zum Erglühen gehenden, Wärmeentwicklung in Eisenoxyd. Es absorbirt kohlensaures Gas mit Heftigkeit, wobei es heifs und schwarz wird, und löst sich in wässrigen Säuren unter starker Wärmeentwicklung. G. Schmidt. — Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher die weifsen Flocken des Hydrats gefällt wurden, bis zum Kochen, so werden sie schwarz, nach Wöhler u. Liebig durch Bildung von schwarzem Eisenoxydoxydulhydrat, durch hinzugetretene Luft. Das noch feuchte Oxydul wird an der Luft schnell zu schmutziggrünem Oxydoxydulhydrat, dann zu gelbbraunem Oxydhydrat.

b. Mit Säuren zu *Eisenoxydulsalzen.* Die Affinität des Oxyduls zu den Säuren ist beträchtlich. Die Eisenoxydulsalze sind im trocknen Zustande meistens weifs, im gewässerten blass grünlichblau. Die löslichen zeigen erst einen süfslichen, dann einen Tintengeschmack. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist; der bei abgehaltener Luft erhaltene Rückstand ist Eisenoxyd, falls die Säure, wie

Schwefel- oder Salpeter-Säure, ihren Sauerstoff leichter abtritt, oder Oxydoxydul, falls sie ihn fester gebunden hält, wie Kohlensäure, oder metallisches Eisen, wenn es eine organische Säure ist. Vor dem Löthrohr zeigen sie gegen kohlensaures Natron, Borax und Phosphorsalz das Verhalten des Eisenoxyds. Sie entziehen der Luft und mehreren sauerstoffhaltigen Verbindungen, namentlich dem Wasser bei Gegenwart von Chlor, der unterchlorigen Säure, der erhitzten Salpetersäure und dem in Säuren gelösten Silber-, Gold- oder Palladium-Oxyd den Sauerstoff, und verwandeln sich dadurch in Eisenoxydsalze; ist keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd gelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbbraunes, basisches Salz nieder. So lange die Salpetersäure noch nicht alles Oxydulsalz in Oxydsalz verwandelt hat, bleibt das aus der Salpetersäure ausgeschiedene Stickoxyd vom übrigen Eisenoxydulsalze mit dunkelgrünbrauner Farbe absorbirt. — Im Kreise einer 100paarigen Volta'schen Säule setzt die concentrirte Lösung des schwefel- oder salzsauren Eisenoxyduls an den Platindraht, welcher die — El. zuführt, metallisches Eisen in kleinen Körnern ab. Taucht hierbei der + Polardraht in Kochsalzlösung, welche durch feuchten Thon vom salzsauren Eisenoxydul getrennt ist, so erhält man das Eisen in kleinen schillernden Krystallen, welche magnetische Polarität zeigen. BECQUEREL. — Zink schlägt aus der ganz neutralen Lösung des schwefel- oder salz-sauren Eisenoxyduls in einer verschlossenen Flasche, neben oxydirtem Eisen, auch metallisches nieder, welches sich theils aus Zink, theils an die ihm zunächst befindliche Wandung des Glases absetzt. FISCHER [179] (*Pogg.* 9, 266). Tauchen Zink und Kupfer, welche zusammengelöthet sind, in die neutrale salzsaure Lösung, so setzt sich das Eisen an das Kupfer als eine blauweifse, metallglänzende, sehr zerreibliche Masse, welche durch schwaches Glühen in Wasserstoffgas sehr zähe wird. CAPITAINE (*N. Ann. Chim. Phys.* 2, 126). — ANTHON (*Repert.* 77, 121) erhielt mit Zink kein Eisen, sondern hellgrüne, sich dunkler färbende Flocken von Eisenoxydoxydulhydrat. War hier die Luft völlig abgehalten? — Hydrothion fällt blofs die Eisenoxydulsalze, welche eine schwächere Säure enthalten, wie wässriges saures kohlensaures und neutrales klee-, wein- und essig-saures Oxydul, bis in den 3 zuletzt genannten Salzen die Säure etwas vorwaltet, GAY-LUSSAC; auch das benzoesaure, und selbst ein wenig das schwefel- und salz-saure, wenn letztere 2 Salze völlig mit Basis gesättigt sind, GRISCHOW (*Schw.* 27, 185). Dasselbe fand WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 118); nach Demselben fällt Hydrothion aus essigsaurem Eisenoxydul, oder aus mit essigsaurem Kali versetztem schwefel- oder salz-saurem, sehr viel Eisen, doch auch bei einem Ueberschusse von essigsaurem Natron nicht alles. Der schwarze Niederschlag ist gewässertes Einfach-Schwefeleisen, welches sich an der Luft rostbraun färbt. Dasselbe löst sich leicht in Salz- oder Schwefel-Säure und auch in viel Essigsäure, wofern es nicht überschüssigen Schwefel hält. WACKENRODER. Die ähnlichen Niederschläge des Kobalts und Nickels oxydiren sich an der Luft viel langsamer. Denselben Niederschlag geben, unter vollständiger Fällung des Eisens, sämmtliche Eisenoxydulsalze bei Zusatz eines Hydrothionalkali's, in dessen Ueberschuss er sich nicht löst. Nur eine Spur löst sich in Hydrothionammoniak, setzt sich aber an der Luft, oder bei Zusatz von hydrothionigem Ammoniak wieder ab. WACKENRODER. Eine sehr verdünnte Eisenlösung färbt sich mit Hydrothion-Ammoniak durch suspendirtes Schwefeleisen grün. — Aetzende fixe Alkalien fällen alles Eisen als weifses Hydrat, welches sich an der Luft schmutziggrün, dann rostbraun färbt. Ammoniak schlägt einen Theil des Eisens als Hydrat nieder, der andere bleibt in

der Flüssigkeit gelöst, welche sich an der Luft mit einer erst grünen, dann braunen Haut bedeckt. Ist das Oxydulsalz zuvor mit Salmiak versetzt, so gibt Ammoniak gar keinen Niederschlag, sondern bildet ein blassgrünes Gemisch von gleichem Verhalten an der Luft. — Einfach-kohlensaures Kali oder Natron und anderthalb-kohlensaures Ammoniak fällen weifses kohlensaures Oxydul, welches sich an der Luft bald grün und braun färbt, und sich bei Zusatz von Salmiak in der Flüssigkeit löst, die sich an der Luft grün, dann braun trübt. — Zweifach-kohlensaures Kali oder Natron gibt unter Freiwerden von Kohlensäure denselben Niederschlag; sind jedoch die Lösungen verdünnt, so entsteht ein klares Gemisch, welches erst beim Kochen kohlensaures Oxydul absetzt, und an der Luft grünes Oxydoxydulhydrat fallen lässt. — Kohlensaurer Kalk fällt nicht die Eisenoxydulsalze. Fuchs. — Phosphorsaures Natron fällt (bis zu 1000facher Verdünnung, Pfaff) weifses phosphorsaures Eisenoxydul, sich an der Luft blaugrün färbend. — Arsensaures Natron fällt (bis zu 1000facher Verdünnung, Pfaff) weifses arsensaures Oxydul, sich an der Luft schmutziggrün färbend. — Kleesäure und Sauerkleesalz [180] färben die Eisenoxydulsalze gelb, und fällen nach einiger Zeit gelbes kleesaures Oxydul, welches bei Anwendung einfach-kleesaurer Alkalien sogleich niederfällt. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt, wofern seine Lösung durch Kochen von Luft befreit wurde, und das Eisensalz durchaus kein Oxyd enthält, einen weifsen, sonst einen bläulichweifsen Niederschlag, der sich an der Luft in Berlinerblau verwandelt. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt auch bei grofser Verdünnung einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. — Galläpfeltinctur färbt und fällt nicht die Eisenoxydulsalze, wenn sie ganz frei von Oxydsalzen sind; aber an der Luft färbt sich das Gemisch violettschwarz. Nach Pfaff färbt und fällt Galläpfeltinctur wässriges saures kohlensaures Eisenoxydul purpurn.

Die nicht in Wasser löslichen Oxydulsalze lösen sich in wässriger Salzsäure. Ihre wässrige und ihre salzsaure Auflösung absorbirt viel Salpetergas, mit dunkelbrauner Färbung. — s. schwefelsaures und salzsaures Eisenoxydul.

C. *Eisenoxyd-Oxydul.*

Deutoxyde de Fer. — Mit dem Namen Eisenoxyd-Oxydul sind Oxyde des Eisens zu belegen, die mehr Sauerstoff als das Oxydul und weniger als das Oxyd enthalten, und als Verbindungen des Oxyduls mit dem Oxyd nach verschiedenen Verhältnissen betrachtet werden können.

a. *Hammerschlag.* — $6FeO,Fe^2O^3$. — Beim Glühen des Eisens an der Luft bilden sich 2 Schichten von Hammerschlag, welche sich leicht trennen lassen. Die innere Schicht, $6FeO,Fe^2O^3$, ist schwarzgrau, poros, spröde und retractorisch. — Die äufsere Schicht hält eine gröfsere Menge von Eisenoxyd, nach veränderlichem Verhältnisse; sie ist röthlich eisenschwarz, dicht, spröde, von schwarzem Pulver, und stärker vom Magnet anziehbar, als die innere. Der Oxydgehalt der äufsern Schicht beträgt 32 bis 37 Proc. und ihre äufserste Lage hält sogar 52,8 Proc. Mosander (*Pogg.* 6, 35; auch *Schw.* 47, 81). Spec. Gew. des Hammerschlags 5,48. P. Boullay.

			Oder:			Mosander.	Berthier.
8Fe	216	75	6FeO	210	72,92	72,56	64,2
9O	72	25	Fe^2O^3	78	27,08	26,41	35,8
			Kieselerde .	.	.	1,03	
$6FeO,Fe^2O^3$	288	100		288	100,00	100,00	100,0

Berthier (*Ann Chim Phys*. 27, 19; auch *Schw*. 43, 319) betrachtet den Hammerschlag als $4FeO,Fe^2O^3$; Mosander leitet die von Berthier gefundene größere Menge von Eisenoxyd von dem Umstande ab, dass Berthier die innere und äußere Schicht zusammen untersuchte.

b. *Magneteisen*. — FeO,Fe^2O^3. — Findet sich natürlich, auch in manchen Meteorsteinen. — *Bildung*. 1. Beim raschen Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas oder in der Gebläseluft. Mitscherlich (*Pogg*. 15, 632). — 2. Beim Glühen des Eisens (oder des Hammerschlags, Regnault) in einem Strom von Wasserdampf. Gay-Lussac, Despretz. Die Eisenplatten, welche zur Abhaltung der Feuchtigkeit unter den Sohlstein der Hoheisenöfen gelegt werden, und Glühhitze erhalten, verwandeln sich in 6 bis 10 Jahren [181] durch die Feuchtigkeit des Erdbodens völlig in theils krystallisches, theils derbes retractorisches (nicht attractorisches) Magneteisen; eben so die untere Seite der Frischböden, welche mit Wasserdampf in Berührung kommt. Koch (*Ueber krystall. Hüttenproducte* S. 17). — 3. Beim Schmelzen von Einfach-Chloreisen mit trocknem kohlensauren Natron bei schwacher Glühhitze und Ausziehen des Chlornatriums mit Wasser erhält man Magneteisen als schwarzes, schweres Pulver. Liebig u. Wöhler (*Pogg*. 21, 582). [Erfolgt hierbei die höhere Oxydation des Eisens durch den Sauerstoff der Luft oder durch den der Kohlensäure im kohlensauren Natron?]

Das natürliche ist nach *Fig*. 2, 3, 5, 6 u. a. zum regulären System gehörigen Gestalten krystallisirt; wenig spaltbar nach o. Härter als Flussspath; von 5,094 spec. Gewicht; von muschligem Bruche, eisenschwarz, von schwarzem Pulver. Leichter schmelzbar als Eisen. Vor dem Löthrohr schwierig. Retractorisch und oft attractorisch. Das nach (2) gebildete Oxydoxydul hat 5,40 spec. Gew. P. Boullay. Es zeigt Krystalle von *Fig*. 1, 4 und 8. Koch.

			Berzelius. Norra.	Fuchs. natürl.	Despretz. (nach (2)	Gay-Lussac. bereitet.
3Fe	81	71,68	71,86	71,91	72,46	72,5
4O	32	28,32	28,14	28,09	27,54	27,5
Fe^3O^4	113	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

Oder			Berzelius. Norra.	Fuchs. natürl.	Vauquelin. Brasilien.	Kobell. Schwarzenstein.
FeO	35	30,97	31	30,88	28	25
Fe^2O^3	78	69,03	69	68,40	72	75
FeO,Fe^2O^3	113	100,00	100	99,28	100	100

($Fe^3O^4 = 3 . 339,21 + 400 = 1417,63$. Berzelius.)

Für die Analyse des Magneteisens von Schwarzenstein passt die Formel $3FeO,4Fe^2O^3$, wahrscheinlich hält es Eisenglanz beigemengt. v. Kobell (*Schw*. 62, 195; 64, 429; *J. pr. Chem*. 1, 86). Karstens Analysen verschiedener Arten von Magneteisen s. in (*Karstens Arch. f. Bergb. u. Hüttenk*. 16, 17). — Auf der Sohle der Puddlingsöfen entsteht ein Gemenge von kieselsaurem Eisenoxydul und Magneteisen; letzteres findet sich in Drusen von regelmäfsigen Tetraedern, enteckten Oktaedern und Rhombendodekaedern; dieselben lösen sich in Salzsäure

unter Bildung von Kieselgallerte, und halten 35 Proc. Eisenoxydul, 58 Eisenoxyd und 7 Kieselerde. LAURENT u. HOLMS (*Ann. Chim. Phys.* 60, 330; auch *J. pr. Chem.* 7, 339). Wohl ein Gemenge von 3(FeO,Fe^2O^3) und von FeO,SiO^2).

Zersetzungen des Eisenoxyd-Oxyduls. 1. Durch Kohle in der Weifsglühhitze zu Metall. Gepulverter Hammerschlag, in einem Kohlentiegel geglüht, zeigt sich nach aufsen in weiches, pulvriges, schwarzblaues Eisen verwandelt; hierauf folgt mehr nach innen olivengrünes Eisen, welches sehr rein, frei von Kohlenstoff und Sauerstoff ist, dann bis zu innerst ein Gemenge von olivengrünem Eisen und unzersetztem Hammerschlag; nirgends hat sich oxydfreies Oxydul erzeugt. BERTHIER. — 2. Durch Wasserstoffgas bei jeder Temperatur zwischen ungefähr 400° und der stärksten Hitze des Windofens zu Metall; überhaupt bei derselben Temperatur, bei welcher umgekehrt Wasser durch glühendes Eisen zersetzt wird. GAY-LUSSAC (vgl. I, 118, Mitte). — Auch Ammoniakgas reducirt [182] in der Glühhitze das Eisen. — Das *Ferrum pulveratum* möchte durch Reduction des gepulverten Hammerschlags mittelst des Wasserstoffgases in einer eisernen Röhre am besten zu bereiten sein. — 3. Kohlenoxydgas verhält sich wie Wasserstoffgas; es reducirt das glühende Eisenoxydoxydul unter Kohlensäurebildung zu Metall, während die Kohlensäure durch glühendes Eisen unter Bildung von Eisenoxydoxydul zu Kohlenoxyd reducirt wird. DESPRETZ (*Ann Chim. Phys.* 43, 222; auch (*Pogg.* 18, 159); GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 386); LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404). — Auch wenn das kohlensaure Gas mit einem gleichen Maafse Kohlenoxydgas gemengt ist, verwandelt es glühendes Eisen in Oxydoxydul. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 423). — Durch Kalium und Natrium bei ungefähr 300°, unter schwacher Lichtentwicklung, zu Metall. — 5. Durch Glühen mit Schwefel in schweflige Säure und Schwefeleisen. — 6. Im feingepulverten Zustande mit weniger verdünnter Salzsäure behandelt, als zur völligen Lösung erforderlich ist, zerfällt es in sich auflösendes Oxydul, und in ungelöst bleibendes rothes Oxyd. BERZELIUS (*Schw.* 15, 291).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Eisenoxydoxydul-Hydrat.* — *α. Schmutzig-grünes.* — Durch kurzes Aussetzen des weifsen Eisenoxydulhydrats an die Luft, oder durch Fällen eines Gemisches von Eisenoxydulsalz und wenig Eisenoxydsalz durch Ammoniak oder Kali erhält man ein schmutzig-grünes Eisenoxydoxydulhydrat, welches an der Luft schnell in rostbraunes Eisenoxydhydrat übergeht.

β. Schwarzes. — Fällt aus der salzsauren Lösung des Magneteisens, oder aus einem Gemisch von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz in dem Verhältnisse, dass auf 1 At. Oxydul 1 At. Oxyd kommt, bei Zusatz von Ammoniak oder Kali nieder. — 1. Die gelbe Lösung des Magneteisens in Salzsäure gibt mit Ammoniak einen braunschwarzen Niederschlag, der selbst noch in der Flüssigkeit magnetisch ist, so dass er sich um einen eingetauchten Magnet sammelt. Er lässt sich auf dem Filter auswaschen, ohne sich höher zu oxydiren. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, 583; auch *Mag. Pharm.* 34, 138). — 2. Denselben Niederschlag erhält man durch Mischen von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak und Eisenvitriol in dem Verhältnisse, dass das Eisenoxyd 3mal so viel Sauerstoff hält, als das Oxydul, und Fällen mit Ammoniak. Beträgt die Menge des Eisenvitriols mehr, so fällt überschüssiges Oxydulhydrat nieder, welches sich schneller oxydirt; bei überschüssigem Eisenoxydsalz fällt freies Eisenoxydhydrat nieder, von welchem das Oxydoxydulhydrat durch den Magnet getrennt werden kann. ABICH (*Pogg.* 23, 354). — 3. Man nimmt 2 gleiche Theile Eisenvitriol; den einen löst man in Schwefelsäure-haltendem Wasser und oxydirt ihn in der Siedhitze durch, in kleinen Antheilen zugefügte Salpetersäure. Den andern Theil des Eisenvitriols löst man in ausgekochtem Wasser. Hierauf

mischt man beide Lösungen, schlägt das Gemisch noch heifs durch, auf einmal im Ueberschuss zugefügtes Ammoniak nieder, und erhitzt den braunschwarzen Niederschlag mit der Flüssigkeit noch einige Minuten zum Kochen. Das gefällte Oxydoxydulhydrat wird auf dem Filter gesammelt und gewaschen, wobei es sich nicht höher oxydirt, dann bei gelinder Wärme getrocknet. Wöhler (*Ann. Pharm.* 22, 56). [Nach dieser Vorschrift sollte $2FeO,Fe^2O^3$ entstehen; aber, wenn nicht schon durch noch vorhandene Salpetersäure oder Luftzutritt der Oxydgehalt vermehrt wird, so geschieht dieses ohne Zweifel [183] durch Waserzersetzung.] Eben so verfährt Mercer (*Phil. Mag. J.* 20, 340), nur, dass er die etwa im Ueberschuss zugefügte Salpetersäure zuvor durch Einkochen verjagt, und dass er die Fällung, statt durch Ammoniak, durch Kali unter Kocken vornimmt. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop braune durchsichtige Blättchen. — 4. Böttger (*Beiträge* 2, 12) fällt oxydfreien Eisenvitriol durch kohlensaures Natron, wäscht den Niederschlag einigemal durch Decanthiren, und kocht ihn dann mit ziemlich concentrirter Kalilauge. So erhält man ein sammetschwarzes Pulver, welches viel weniger geneigt ist, sich höher zu oxydiren, als das durch Ammoniak erhaltene. [Beim Kochen des Niederschlags mit Kali bei abgehaltener Luft entwickelt sich kein Wasserstoffgas, und der Niederschlag bleibt grauweifs. Gm.] — 5. Noel (*N. J. Pharm.* 1, 62) fällt Eisenvitriol durch kohlensaures Natron, wäscht das kohlensaure Eisenoxydul durch Decanthiren, lässt es auf Leinen abtröpfeln, und erhitzt es dann im gusseisernen Kessel unter beständigem Umrühren, bis es trocken ist. Hierdurch verwandelt es sich in ein sammetschwarzes Pulver. Soubeiran erhielt so ein nicht rein schwarzes Präparat, welches mit Salzsäure noch Kohlensäure entwickelte. — 6. Preuss erhält 4 Th. gepulvertes Eisen mit 5 Th. Eisenoxyd und der 2 bis 3fachen Wassermenge im Kolben einige Zeit in gelindem Kochen. Das Gemenge wird unter Entwicklung stinkenden Wasserstoffgases bald dunkelbraun, dann schwarz. Entwickelt sich kein Gas mehr, und setzt sich das erzeugte schwarze Pulver leicht ab, so schlämmt er es vom übrigen Eisen ab, bringt es auf ein Filter von lockerem grauen Fliefspapier, wickelt dieses nach dem Ablaufen des Wassers in viel Papier ein, und trocknet es rasch in heifser Luft. Das schwarze, sehr lockere Pulver löst sich in Säuren ohne Gasentwicklung, und wird daraus durch Alkalien schwarz gefällt. — Man trockne das Präparat nicht in der Wärme, weil es sich sonst durch Oxydation bräunt. Das Eisenoxyd gibt hierbei keinen Sauerstoff an das Eisen ab, sondern durch seine prädisponirende Affinität zum Eisenoxydul veranlasst es das Eisen zur Zersetzung des Wassers. Zink, mit Eisenoxydhydrat und Wasser gekocht, wird nicht oxydirt; eben so wenig disponiren die Hydrate der Alaunerde oder des Chromoxyds die Oxydation des Eisens. Wöhler (*Ann. Pharm.* 28, 92). — [Lefort giefst eine Mischung der Lösungen von gleichen Atomen Eisen-Oxyd und -Oxydul in überschüssige siedende Kalilauge und erhält einen Niederschlag, der aus $2(FeO + Fe^2O^3) + 3HO$ besteht. Behandelt man eben so eine Lösung von 6 At. Eisenoxydul und 1 At. Eisenoxyd, so erhält man: $6FeO + Fe^2O^3 + 4HO$, Mosanders Analyse des Hammerschlags (III, 174) entsprechend. (*Compt. rend.* 34, 488.) L.]

Das schwarze Eisenoxydoxydulhydrat erscheint nach dem Trocknen in braunschwarzen, spröden, sehr magnetischen Stücken von muschligem Bruche, und dunkelbraunem Pulver. Es hält ungefähr 7 Proc. Wasser, und verliert dieses beim Erhitzen in einer Retorte, wobei schwarzes Oxydoxydul bleibt. An der Luft erhitzt, wird es zu Eisenoxyd. Aus seiner gelben Lösung in Salzsäure wird es durch Ammoniak unverändert gefällt. Wöhler.

Der *Eisenmohr*, *Aethiops martialis Lemeryi*, ist ein Gemisch von Eisenoxyd und Eisenoxydul, je nach seiner Bereitungsweise nach verschiedenen Verhältnissen, und zum Theil gewässert.

Wasserfreien Aethiops liefern folgende Methoden: 1. Man leitet Wasserdampf über glühendes Eisen, oder besprengt glühende Eisenfeile oder Nägel wiederholt mit Wasser, bis sie zerreiblich geworden sind. Hier entsteht FeO,Fe^2O^3. — 2. Man glüht ein inniges Gemenge von gepulvertem Eisen und Eisenoxyd, in einen Tiegel fest eingestampft, nach dem Verschliefsen desselben heftig 2 Stun-

den lang. Um hierbei FeO,Fe^2O^3 zu erhalten, sind auf 27 Th. (1 At.) Eisen 312 Th. (4 At.) Fe^2O^3 nöthig. VAUQUELIN und BUCHOLZ schreiben, in der Absicht, reines Eisenoxydul zu bereiten, auf 27 Th. Eisen nur 95 Th. (etwas über 1 At.) Eisenoxyd vor; das Product muss dann noch metallisches Eisen halten. — 3. Man mengt Eisenoxydhydrat mit soviel Olivenöl, dass ein feuchtes Pulver entsteht, und glüht in einem bedeckten Tiegel oder in einer Retorte; statt Oxydhydrat dient auch trocknes Oxyd, und statt Oel Wachs oder Essig, [184] letzterer in gröfserer Menge angewandt, worauf man in der Retorte destillirt und den Rückstand bis zum Glühen erhitzt. Die aus diesen Stoffen zurückbleibende Kohle dient zur theilweisen Reduction des Oxyds; beträgt aber ihre Menge zu wenig, so bleibt überschüssiges Oxyd; bei zu viel bleibt Kohle beigemengt, oder diese reducirt bei starker Hitze einen Theil des Oxydoxyduls zu Metall.

Gewässerter Aethiops. 1. Man setzt Eisenfeile, in einem weiten Gefäfse mit einer hohen Wasserschicht übergossen, längere Zeit unter öfterem Umrühren der Luft aus, decanthirt von Zeit zu Zeit das sich bildende schwarze leichtere Pulver von der übrigen Eisenfeile, sammelt es schnell auf dem Filter und trocknet es schnell bei mäfsiger Wärme. LEMERY. Befeuchtet man die Eisenfeile nur mit wenig Wasser, und rührt um, so erfolgt die Oxydation viel rascher, unter Wärmeentwicklung, so dass das verdampfende Wasser zu ersetzen ist, und nach 5 Tagen lässt sich viel Eisenmohr abschlämmen. CAVEZZALI. Dieses Präparat kommt ohne Zweifel mit dem (III, 177) beschriebenen schwarzen Eisenoxydoxydulhydrat überein, und die viel schnelleren Darstellungsweisen desselben nach PREUSS und WÖHLER sind vorzuziehen.

b. Mit Säuren zu *Eisenoxydoxydul-Salzen.* — Sie werden erhalten durch unvollkommene Oxydation der Eisenoxydulsalze, oder durch unvollkommene Desoxydation der Eisenoxydsalze, oder durch Vermischen von Eisenoxydulsalzen mit Eisenoxydsalzen, oder durch Auflösen von Eisenoxydoxydul in Säuren. Sie sind meistens lebhaft grün, bräunlich oder gelb, und schmecken eisenhaft. Sie verwandeln sich durch Oxydation, gleich den Oxydulsalzen, in Oxydsalze. Mehrere oxydirbare Körper, wie Hydrothion, Metalle u. s. w., verwandeln sie umgekehrt durch Entziehung von Sauerstoff in Oxydulsalze. Sie können als blofse Gemische von Oxydulsalzen und Oxydsalzen betrachtet werden, und zeigen viele Reactionen, welche der einen oder andern Art dieser Salze zukommt. Eigenthümlich für sie ist der grüne, schwarze oder, bei noch mehr Oxydsalz, braunschwarze Niederschlag mit Alkalien, und der blaue mit Cyankalium; mit den Oxydulsalzen haben sie die blaue Fällung durch Anderthalb-Cyaneisenkalium gemein; und mit den Oxydsalzen die Reaction gegen Meconsäure, Galläpfeltinctur, Schwefelblausäure und Einfach-Cyaneisenkalium.

[Nach LEFORT vereinigt sich nur das, gleiche Atome Eisen-Oxydul und -Oxyd enthaltende Hydrat (II, 177) mit Säuren zu Salzen, während das dem Hammerschlag entsprechende Hydrat mit Säuren in Oxydsalze und Oxydulsalze zerfällt. Die wirklichen Eisenoxydoxydulsalze werden durch Einfach-Cyaneisenkalium blau, mit Anderthalb-Cyaneisenkalium grünlichblau gefällt. L.]

D. *Eisenoxyd.*

Rothes Eisenoxyd, *Peroxyde de Fer.* Kommt vor als *Eisenglanz*, *Rotheisenstein* und *Martit.*

Darstellung. 1. Man glüht längere Zeit das Metall oder das Oxydoxydul an der Luft. *Crocus martis adstringens.* — 2. Man glüht Eisenoxydhydrat. — 3. Man glüht heftig calcinirten Eisenvitriol oder halbschwefelsaures Eisenoxyd. *Kolkothar*, *Caput mortuum Vitrioli.* — 4. Man oxydirt das Eisen durch Salpetersäure, dampft ab und glüht. — 5. Man

lässt 1 Th. Eisenfeile mit 3 Salpeter verpuffen, und zieht das Kali mit Wasser aus. *Crocus Martis Zwelferi.*

Eigenschaften. Der Eisenglanz hat als Grundform ein spitzes Rhomboeder, *Fig.* 151, ferner *Fig.* 153, 155, 156, 157; $r^3 : r^5 = 87° 9'$; [185] $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 92° 5'$; etwas spaltbar nach r. HAUY. Spec. Gew. 5,251. MOHS. — [Das spec. Gew. von künstlichem Eisenoxyd nach dem Glühen über der Weingeistlampe war = 5,17; nach dem Glühen im Kohlenfeuer = 5,04. — Im Töpferofen schmilzt es und wird theilweise zu Oxydul. H. ROSE (*Pogg.* 74, 440). W.] Weicher als Quarz; stahlgrau, von braunrothem Pulver. Lässt in dünnen Blättchen, wie es als Eisenglimmer vorkommt, das Licht mit rother Farbe durchfallen. Der Rotheisenstein ist meist von fasrigem Gefüge, minder hart, braunroth und höchstens von 4,7 spec. Gewicht. — Der Martit, wiewohl reines Eisenoxyd, krystallisirt in regelmäfsigen Oktaedern, also wohl Dimorphie. KOBELL (*Schw.* 62, 196). — Das künstliche Eisenoxyd, durch heftiges Glühen des schwefel- oder salpeter-sauren Oxyds erhalten, ist stahlgrau und metallisch; bisweilen, durch Erhitzen des Anderthalb-Chloreisens in lufthaltigen Gefäfsen entstanden, zeigt es sich in denselben Blättchen sublimirt (*Fig.* 153, mit überwiegenden p-Flächen), wie der Eisenglimmer, und mit rother Farbe durchsichtig. So auch in einem Töpferofen, worin mit Kochsalz glasirt wurde. MITSCHERLICH. (*Pogg.* 15, 630).

			BUCHOLZ.	GAY-LUSSAC.	STROMEYER.	BERZELIUS.	DÖBEREINER.	THOMSON.
2Fe	54	69,23	70,42	70,27	69,85	69,22	69	68,965
3O	24	30,77	29,58	29,73	30,15	30,78	31	31,035
Fe^2O^3	78	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	100,000

($Fe^2O^3 = 2 . 339,21 + 300 = 978,42$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch gelindes Glühen mit Kohle zu Eisenoxydoxydul; durch stärkeres zu Metall. Eisenoxyd, im Kohlentiegel weifsgeglüht, liefert zunächst der Kohlenwandung nicht eher Metall, als bis das übrige Oxyd bis ins Innerste in Oxydoxydul verwandelt ist. BERTHIER. Diese Reduction auch der nicht von der Kohle berührten Theile des Oxyds zu Oxydoxydul ist vom Kohlenoxydgas abzuleiten. Glüht man in einer Porcellanröhre, am einen Ende verschlossen, 2 weit von einander entfernte Platintiegel, deren einer ein Stück Kohle, der andere ein Stück Eisenglanz hält, so entwickelt sich Kohlenoxydgas mit kohlensaurem Gas, und der Eisenglanz wird zu Metall reducirt. Denn der Sauerstoff der Luft in der Röhre bildet mit der Kohle Kohlenoxydgas, welches durch das Eisenoxyd in Kohlensäure, und durch die Kohle wieder in Kohlenoxyd verwandelt wird u. s. f. Ist die Röhre mit Stickgas gefüllt, so erfolgt die Reduction viel langsamer; hier dient die kleine Menge von Sauerstoff und Wasserstoff in der Kohle, die sich als Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas entwickeln, zur Einleitung der Reduction. LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 403; auch *J. pr. Chem.* 13, 284). — Dass in BERTHIERS Versuch nicht eher metallisches Eisen entsteht, als wenn alles Eisenoxyd in Oxydoxydul verwandelt ist, lässt sich nicht aus dem von der Kohlenwandung aus in das Innere dringenden Kohlenoxydgas erklären, da dieses nicht durch das Oxydoxydul hindurchgehen kann, ohne es zu Metall zu reduciren; es ist daher eine Durcheinanderschiebung der Atome, wie bei galvanischen Zersetzungen anzunehmen, wobei sich der Sauerstoff des Oxyds aus dem Innern gegen die Kohlenwandung begibt. Denn auch Kupfer, mit Kupferoxyd umgeben, verwandelt sich beim Glühen bis zu beträchtlicher Tiefe in Kupferoxydul, in welches auch das Oxyd übergeht, und bei diesem Versuche wirkt doch kein Gas ein. DROEN (*Ann. Pharm.* 29, 261). — Auch BECQUEREL

(*Ann. Chim. Phys.* 49, 131) nimmt bei BERTHIERS Versuch eine solche galvanische Bewegung an. — [Da nach LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404) Kohlenoxydgas, mit einem gleichen Maafse kohlensaurem Gas gemengt, das Eisenoxyd blofs bis zu Oxydoxydul reducirt, so bleibt die Erklärungsweise von LEPLAY u. LAURENT [186] in dem Falle zulässig, wenn man annehmen darf, dass die Diffusion der Gase in der pulvrigen Oxydoxydulmasse rasch genug erfolgt, um das im Innern erzeugte kohlensaure Gas in hinreichender Menge gegen die Kohlenwandung zu führen, und dadurch die ohnehin schwache reducirende Kraft des von der Kohlenwandung nach Innen strömenden Kohlenoxydgases aufzuheben.] — Vor dem Löthrohr, mit kohlensaurem Natron, geht das Oxyd mit diesem in die Kohle, und reducirt sich darin leicht zu einem durch Zerreiben der Kohle und Schlämmen zu erhaltenden Metallpulver. BERZELIUS. — 2. Ein Strom von Kohlenoxydgas reducirt in einer Röhre glühendes Eisenoxyd erst zu Oxydoxydul, dann langsam zu Metall. GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 386), GM. — [Dabei bildet sich zugleich Kohlenstoffeisen. STAMMER (*Pogg.* 82, 136). L.] PROUST (*Scher. J.* 10, 113; auch *Gilb.* 25, 116) und NASSE (*Schw.* 46, 73) fanden Eisenoxyd im Porcellanofen zu Metall reducirt, ohne Zweifel durch Kohlenoxydgas; auch fand PROUST, dass sich Eisenoxyd beim Glühen in Tiegeln (in welche das Kohlenoxydgas des Feuers dringen konnte) zu Oxydoxydul reducirt, nicht in einer beschlagenen Retorte. — 3. Wasserstoffgas wirkt wie Kohlenoxydgas. Die Reduction beginnt etwas über dem Siedpuncte des Quecksilbers. MAGNUS. — Auch Ammoniakgas reducirt zu Metall. — 4. Beim Glühen des Eisenoxyds mit Schwefel entsteht schweflige Säure und Schwefeleisen. — Kochendes salzsaures Zinnoxydul bewirkt keine Reduction. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 85).

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Eisenoxydhydrat.* — Findet sich als *Brauneisenstein* u. s. w. Viel Brauneisenstein scheint dadurch gebildet zu sein, dass aus der Erde dringendes Wasser, welches saures kohlensaures Eisenoxydul gelöst enthält, bei Luftzutritt Eisenoxydhydrat absetzt. Verdunstet aus diesem Wasser die Kohlensäure bei abgehaltener Luft, so setzt sich einfach-kohlensaures Eisenoxydul als Sphärosiderit ab. BISCHOF (*Schw.* 68, 420). Vieles Oxydhydrat entstand durch Verwitterung des kohlensauren Eisenoxyduls und des Schwefeleisens. — *Darstellung.* 1. Man setzt mit Wasser befeuchtetes Eisen längere Zeit der Luft aus. *Eisenrost, Crocus Martis aperitivus.* — 2. Man bietet Eisenoxydulhydrat oder kohlensaures Eisenoxydul, durch Fällen des Eisenvitriols mit einem ätzenden oder kohlensauren Alkali erhalten und gewaschen, im feuchten Zustande der Luft dar. — 3. Man fällt ein Eisenoxydsalz mittelst überschüssigen ätzenden oder kohlensauren Alkali's. Dieser Niederschlag enthält nach BERZELIUS immer etwas von dem angewandten Alkali. — 3. Das natürliche erscheint braun oder gelb, in dünnen Tafeln krystallisirt, haarförmig, fasrig, dicht, muschlig oder ochrig. — Der Eisenrost und das nach (2) erhaltene Hydrat ist eine gelbbraune, zerreibliche, erdige Masse. Das nach (3) durch Ammoniak gefällte Hydrat trocknet zu einer dichten braunen Masse von glänzendem muschligen Bruche ein. — Hat man aus den lockeren Arten des natürlichen oder künstlichen Hydrats durch gelindes, nicht bis zum Glühen gehendes Erhitzen das Wasser ausgetrieben und erhitzt das zurückbleibende Oxyd etwas stärker, so verglimmt es, ohne weiter an Gewicht abzunehmen, und ist jetzt minder in Säuren löslich. BERZELIUS.

Es gibt verschiedene Arten von natürlichem und künstlichem Hydrat, welche sich nicht blofs durch ihr Aeufseres, sondern auch durch verschiedenen Wassergehalt unterscheiden. Nach den bis jetzt gegebenen Analysen lassen sich folgende Arten unterscheiden:

[187] α. Fe^2O^3,HO. — Hierher gehören: a. Nadeleisenstein von Oberkirchen. (Ist mit Manganit [II, 624] isomorph, von 4,32 spec. Gew., hält

10,56 Proc. Wasser. BREITHAUPT.) — b. Göthit (Pyrosiderit, Rubinglimmer) von Eisenfeld in Nassau. — c. Lepidokrokit vom Hollerter Zug im Westerwalde. (BREITHAUPT fand in dem von Hamm 14,22 und in dem von Baden 13,49 Proc. Wasser.) — d. Brauneisenstein in Afterkrystallen des Schwefelkieses aus Sachsen. Eine ähnliche Zusammensetzung hat nach KOBELL (*J. pr. Chem.* 1, 181) der von Maryland und Beresof. — e. Dessgl. aus dem Orenburgischen (sogen. mineralische Hagelkörner).

			KOBELL.				HERMANN.
			a	b	c	d	e
Fe^2O^3	78	89,65	90,53	86,35	85,65	86,34	90,02
HO	9	10,35	9,47	11,38	11,50	11,66	10,19
SiO^2	.	.	Spur	0,85	0,35	2,00	
CaO	.	.	.	Spur	Spur		
Mn^2O^3	.	.	.	0,51	2,50		
CuO	.	.	.	0,91			
Fe^2O^3,HO	87	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,21

β. $2Fe^2O^3,3HO$. — a. Fasriger Brauneisenstein (brauner Glaskopf) von Vicdessos. — b. Dessgl. von Kamensk. — c. Dessgl. von Horhausen. Nach BREITHAUPT hält der braune Glaskopf im Mittel 13,59 Proc. Wasser, und daneben einige Procent Kieselerde, die beim Auflösen in Säuren gallertartig bleibt, und die er im fasrigen Brauneisenstein als wesentlich ansieht. — d. Dichter Brauneisenstein in Afterkrystallen des Schwefelkieses von Pr. Minden. — e. Eisenrost, nach (1) dargestellt.

[Das aus heifser Eisenoxydlösung durch heifse Kali- oder Natron-Lauge gefällte Hydrat hat nach dem Trocknen über Vitriolöl diese Zusammensetzung. LEFORT (*J. Pharm.* (3) 20, 241). L.]

			DAUBUISON.	KOBELL.	SCHÖNBERG.	KOBELL.	BERZELIUS.
			a	b	c	d	e
$2Fe^2O^3$	156	85,24	82	83,38	82,27	82,24	85,3
3HO	27	14,76	14	15,01	13,26	13,26	14,7
SiO^2	.	.	1	1,61	4,50	4,50	
Mn^2O^3	.	.	2				
$2Fe^2O^3,3HO$	183	100,00	99	100,00	100,03	100,00	100,0

γ. $Fe^2O^3,2HO$. — a. Nelkenbrauner fasriger Brauneisenstein von Raschau, von 3,34 spec. Gew. — b. Das aus salzsaurem Eisenoxyd durch Ammoniak gefällte Hydrat, bei 100° getrocknet. Der Glühverlust kann aufser aus Wasser auch aus etwas Ammoniak bestehen. — c. Dessgl. in der Sonne getrocknet (ist ungefähr $Fe^2O^3,3HO$).

			BREITHAUPT.	GM.	BERTHIER.
			a	b	c
Fe^2O^3	78	81,25	80,3	81,49	72
2HO	18	18,75	19,7	18,51	28
$Fe^2O^3,2HO$	96	100,00	100,0	100,00	100

[Nach SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 117) enthält das durch Fällen von salzsauerm Eisenoxyd mit Ammoniak erhaltene Hydrat 89,74 Proc. Eisenoxyd und 10,26 Wasser, nach der Formel $Fe^2O^3 + HO$. Dasselbe Hydrat bildet sich in eisensaurem Kali beim Stehen an der Luft. — Nach WITTSTEIN enthält das frischgefällte Eisenoxydhydrat 3 At. Wasser, $Fe^2O^3,3HO$, und löst sich in diesem Zustande leicht in Essigsäure oder Citronsäure; unter dem Mikroskop zeigt es sich als amorphes Pulver. Einige Zeit in Wasser aufbewahrt, wird es krystallisch und weniger löslich in Säuren und enthält nun nur halb so viel Wasser wie zuvor, $2Fe^2O^3,3HO$. W.]

b. Mit Säuren zu *Eisenoxydsalzen*. Die Affinität des Eisenoxyds zu den Säuren ist viel geringer, als die des Oxyduls. Das krystallisirte und geglühte Eisenoxyd löst sich sehr langsam in Säuren, das Hydrat leicht. Auch entstehen Eisenoxydsalze beim Aussetzen der Oxydulsalze

und der Oxyd-Oxydulsalze an die Luft, beim Erhitzen derselben mit Salpetersäure, oder Zusammenbringen mit wässrigem Chlor oder mit andern sauerstoffhaltenden Verbindungen; beim Auflösen des Eisens in Salpetersäure oder einer mit Salpetersäure vermischten und erhitzten Säure. — Die entwässerten dreifach-sauren Eisenoxydsalze sind meistens weifs, die wasserhaltigen [188] und die basischeren sind meistens braun, oder braungelb, und schmecken, wenn sie löslich sind, sehr tintenhaft, und schrumpfender, als die Oxydulsalze. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und zeigen vor dem Löthrohr die Reactionen des Eisenoxyds. 1 At. Eisenoxyd braucht 3 At. Säure zur Bildung normaler Salze, und diese sind gröfstentheils in Wasser löslich, und röthen dann Lackmus. Entzieht man mehreren dieser Lösungen einen Theil ihrer Säure durch Alkali, so färben sie sich dunkler rothbraun, und lassen dann beim Kochen Oxydhydrat oder ein basisches Salz fallen. HERSCHEL (*Pogg.* 25, 624). Das Eisenoxyd fällt um so reichlicher nieder, je mehr die Lösung verdünnt wird. Fügt man z. B. zu einem verdünnten Eisenoxydsalze Ammoniak, bis die Flüssigkeit ganz neutral ist, so setzt sie beim Erhitzen Eisenoxyd ab; die erkaltete Flüssigkeit, wieder neutralisirt, gibt beim Erhitzen wieder einen Niederschlag von Eisenoxyd u. s. f., bis alles Oxyd gefällt ist. Die vollständige Fällung des Eisenoxyds lässt sich auf einmal erhalten, wenn man die bis zum Kochen erhitzte Eisenlösung mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis sie Lackmus nicht mehr röthet, oder ganz schwach alkalisch reagirt; Mangan-, Kobalt- oder Nickel-Oxydul, so wie Ceroxydul, bleiben hierbei gelöst. HERSCHEL (*Phil. Transact.* 1821, 293; auch *Ann. Chim. Phys.* 20, 304; Ausz. *Schw.* 32, 452). Auch kann man die Lösung durch Kali neutralisiren, dann stark verdünnen und kochen; am besten eignet sich eine schwefelsaure Lösung, weil das niederfallende basisch-schwefelsaure Eisenoxyd unlöslich ist, während sich das basisch-salzsaure ein wenig, und das salpetersaure noch mehr in Wasser löst. TH. SCHEERER (*Pogg.* 49, 306). — [Bei 48stündigem Erhitzen einer Lösung von Anderthalb-Chloreisen mit kohlensaurem Kalk oder -Natron auf mindestens 200° bildete sich rothes wasserfreies Oxyd. Dasselbe trat bei 8tägigem Erhitzen auf 160° bis 180° ein. SENARMONT (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 129). L.] — Eisen verwandelt bei abgehaltener Luft die gelösten Eisenoxydsalze in Oxydulsalze. z. B. $Fe^2O^3,3SO^3 + Fe = 3(FeO,SO^3)$. Aehnlich wirken andere Metalle, selbst Silber, in der Siedhitze, während in der Kälte ein Eisenoxydulsalz sich mit einem Silberoxydsalze unter Fällung von Silber in Eisenoxydsalz verwandelt (I, 124). — Phosphorige Säure verwandelt die Eisenoxydsalze unter Bildung von Phosphorsäure in Oxydulsalze, in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 363). Phosphoroxyd gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen weifsen Niederschlag. LEVERRIER. — Schweflige Säure reducirt die Oxydsalze sehr leicht zu Oxydulsalzen, besonders beim Erwärmen. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 281). Die Angabe von R. PHILLIPS (*Phil. Mag. J.* 2, 75), dass schweflige Säure dem schwefelsauren Eisenoxyd eine dunkelrothe Färbung ertheile, die nach einigen Stunden verschwinde, ohne dass das Oxydsalz reducirt sei, ist aus der Gegenwart von Salpetersäure zu erklären, da er Eisenvitriol anwandte, durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt. — Auch salzsaures Zinnoxydul reducirt die Oxydsalze zu Oxydulsalzen. Dessgl. Niederschwefelsäure, PERSOZ. — Auch die sehr verdünnte Lösung des Anderthalb-Chloreisens bläut die weingeistige Lösung des Guajakharzes. UNVERDORBEN. — Hydrothion verwandelt die Oxydsalze, welche eine stärkere Säure halten, unter Fällung von Schwefel in Oxydulsalze. Bei salzsaurem Eisenoxyd (nicht bei saurem essigsauren) entsteht zugleich, selbst in der Kälte, ein wenig Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 47, 161). Ist das Oxyd in einer

schwächeren Säure gelöst, so schlägt Hydrothion daraus schwarzes gewässertes [189] Anderthalb-Schwefeleisen nieder. z. B. aus der Lösung des Eisenoxyds in Pflanzensäuren, wie Essigsäure, wenn die Säure nicht vorwaltet; oder aus der mit essigsaurem Natron versetzten Lösung des Eisenoxyds in einer Mineralsäure; immer bleibt jedoch ein Theil des Eisens als Oxydul gelöst. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 118). Hydrothionalkalien fällen alles Eisen, und zwar, wenn das Eisensalz in das überschüssige Hydrothionalkali gegossen wird, als schwarzes gewässertes Anderthalb-Schwefeleisen; wenn man umgekehrt verfährt, als schwarzes Gemenge von gewässertem Einfach-Schwefeleisen und Schwefel. Das gefällte Anderthalb-Schwefeleisen löst sich nicht in überschüssigem Hydrothionalkali; nur bei sehr verdünnten Lösungen bleibt es anfangs mit grüner Farbe gelöst, H. ROSE, und setzt sich beim Stehen an der Luft oder bei Zusatz von hydrothionigem Ammoniak ab. WACKENRODER. Es färbt sich an der Luft rostbraun, und löst sich leicht in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure. WACKENRODER. — Eine wässrige Lösung, welche auf 1 Th. Eisen höchstens 100000 Th. Wasser hält, wird durch Hydrothionammoniak noch schwarz gefällt; bei 200000 Th. Wasser entsteht ein dunkelgrünes, bei 400000 Th. Wasser ein graugrünes Gemisch, und bei 800000 Wasser färbt es sich erst in einigen Minuten graugrün. Aehnlich verhält sich Zweifach-Hydrothionkali. ROTH (*Repert.* 47, 368). — Unterschwefligsaures Natron gibt mit Eisenoxydsalzen eine schwarzrothe Färbung, welche nach einigen Stunden verschwindet, unter Reduction des Oxydsalzes in Oxydulsalz. LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 101). Die rothe Färbung erfolgt auch bei aller Abwesenheit der Salpetersäure, und verschwindet in einigen Augenblicken. GM. — Gewässertes Schwefel-Mangan, -Kobalt oder -Nickel fällen aus salzsaurem Eisenoxyd Anderthalb-Schwefeleisen. ANTHON.

Alle ätzende Alkalien, in hinreichender Menge zu Eisenoxydsalzen gefügt, fällen gelbbraune Flocken von Eisenoxydhydrat, welches nach BERZELIUS etwas Alkali mit sich reifst, und sich im Ueberschuss des Alkali's nicht löst. — [Nach SCHAFFNER ist durch Ammoniak gefälltes Eisenoxydhydrat frei von Ammoniak, so dass, wenn es mit kohlensaurem Bleioxyd in einer Röhre geglüht, das entweichende Gas in Salzsäure geleitet, und die Flüssigkeit nachher mit Chlorplatin behandelt wird, keine Spur von Platinsalmiak entsteht. — Nach WITTSTEIN ist Eisenoxydhydrat in starker Kalilauge etwas löslich, SCHAFFNER dagegen meint, dass das für gelöst gehaltene an sich nur feine mechanisch-suspendirte Theilchen waren. W.] Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron, auch zweifach-kohlensaures, gibt denselben Niederschlag, doch heller braun (sich beim Kochen dunkler färbend), und etwas Kohlensäure haltend, und bei gröfserer Concentration des Gemisches in einem Ueberschuss des kohlensauren Alkali's mit rothbrauner Farbe löslich. Beim Durchleiten von Chlor löst sich der Niederschlag nicht wieder auf. WACKENRODER. — Auch kohlensaurer Baryt und Kalk, kohlensaure Bittererde, kohlensaures Manganoxydul, Zinkoxyd oder Kupferoxyd schlägt schon in der Kälte das Eisenoxyd völlig nieder; alles etwa vorhandene Eisenoxydul bleibt in der Lösung, wofern man sie nicht bis zum Sieden erhitzt. FUCHS (*Schw.* 62, 184), v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 1, 81). Eben so verhält sich kohlensaurer Strontian. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphorsaures Natron fällt (bis zu 1500facher Verdünnung, PFAFF) weifses phosphorsaures Eisenoxyd, welches sich mit Ammoniak bräunt, und bei überschüssigem phosphorsauren Natron sich in Ammoniak mit rothbrauner Farbe löst. — Arsensaures Natron fällt (bis zu 20000facher Verdünnung, PFAFF) weifses arsensaures Eisenoxyd. — Die mit essigsaurem Natron oder ameisensaurem Kali versetzte

Lösung des salzsauren Eisenoxyds setzt beim Kochen alles Eisen in Gestalt eines [190] Niederschlags ab, welcher sich beim Erkalten der Flüssigkeit oder beim Auswaschen mit kaltem Wasser wieder löst. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 17, 51). — Bernstein- und benzoe-saure Alkalien fällen die Eisenoxydsalze, wenn keine Säure vorwaltet, hell röthlichbraun (bis zu 5000facher Verdünnung, PFAFF). — Galläpfeltinctur färbt, und fällt dann die Eisenoxydsalze blauschwarz. Bis zu 120000facher Verdünnung des Anderthalb-Chloreisens, PFAFF; bei 1 Th. Eisen in 200000 Th. Lösung erfolgt noch schwarzblaue, in 400000 Th. Lösung grünblaue Färbung; und letztere erscheint bei 800000 Wasser noch in einigen Minuten. ROTH. Die Gränze der Reaction liegt bei 1 Th. Eisenoxyd (als schwefelsaures angewandt) in 300000 Th. Lösung. HARTIG (*J. pr. Chem.* 22, 51). Die Fällung tritt nicht ein, wenn das Eisensalz eine stärkere Säure im Ueberschuss enthält, in welchem Falle Zusatz von essigsaurem Kali dienlich ist; der blauschwarze Niederschlag löst sich in Salzsäure, und färbt sich mit wenig Ammoniak dunkelpurpurroth. — Meconsäure und meconsaure Alkalien färben die Eisenoxydsalze lebhaft roth. — Indigsaure Alkalien färben sie lebhaft roth. PFAFF. Auch die freie Indigsäure. GM. — Schwefelblausäure und schwefelblausaure Salze ertheilen den concentrirteren Eisenoxydsalzen eine blutrothe, den sehr verdünnten eine rothgelbe Farbe. Die Färbung zeigt sich bis zur 20000fachen Verdünnung des Anderthalb-Chloreisens. PFAFF. 1 Th. Eisen, als Anderthalb-Chloreisen in Wasser gelöst, färbt sich bei 25000 Th. Wasser roth, bei 200000 Th. orange, bei 800000 Th. sehr blassorange und bei 1600000 Th. kaum merklich gelb; also ist die Schwefelblausäure das empfindlichste Reagens für Eisenoxydsalze. ROTH. Die Färbung verschwindet nur bei einem sehr grofsen Ueberschuss von Salzsäure. — Einfach-Cyaneisenkalium fällt aus den Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Bis zu 100000facher Verdünnung, PFAFF; bis 1 Th. Eisenoxyd (als schwefelsaures) in 420000 Wasser gelöst ist, HARTIG (*J. pr. Chem.* 22, 51). Der Niederschlag löst sich nicht in Salzsäure. — Kleesäure färbt die Eisenoxydsalze gelblich, ohne Fällung. — Alle nicht in Wasser lösliche Eisenoxydsalze lösen sich in Salzsäure, oder werden dadurch zersetzt. In Salmiaklösung sind sie nicht löslich. BRETT.

[Eisenoxydsalze werden durch viele Pflanzenstoffe zu Oxydul oder Oxydoxydul-Salzen reducirt, z. B. durch frisches Gras, grüne Zweige von Bäumen und Sträuchern, Hobel- und Säge-Späne, Braun- und Stein-Kohle schon bei gewöhnlicher Temperatur; durch Zucker, Stärke, Gummi, Weingeist, Terpenthin, Papierschnitzeln beim Kochen. STENHOUSE (*Ann. Pharm.* 51, 284). W.]

E. *Eisensäure.* FeO^3?

Nur in Verbindung mit einigen Basen, wie Kali, Natron und Baryt bekannt, mit welchen sie rothe Salze bildet; s. diese Salze, besonders das eisensaure Kali.

Eisen und Wasserstoff.

Eisenhaltendes Wasserstoffgas? — Wasserstoffgas, durch Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bereitet, enthält etwas Eisen, und setzt nach einiger Zeit an die Wandungen der Gefäfse ein braunes Pulver ab. (THOMSON *Syst. d. Chem. übers. v.* WOLFF. 1805; 1, 186). — Leitet man das sich beim Auflösen von Eisen-Draht, -Feile oder -Nägeln in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure entwickelnde Gas durch 4 mit Kalilauge gefüllte Flaschen und durch eine mit Amiant gefüllte Röhre, um alles mit fortgerissene Eisensalz zurückzuhalten, so hält das Gas doch noch Eisen und etwas Phosphor, wiewohl es, durch Reagentien geleitet, durch welche Eisensalze entdeckt werden, keine Reaction gibt. Es ist als Wasserstoffgas zu betrachten, welchem kleine Mengen von Eisenwas-

serstoffgas und Phosphorwasserstoffgas beigemengt sind. — Es riecht metallisch, knoblauchartig. — Beim Ausströmen aus einer Spitze entzündet, verbrennt es mit einer im Umfange gelben, im [191] Innern grünen Flamme; dabei setzt es an eine davorgehaltene Porcellanschale rostbraune, oft irisirende Flecken ab, und zwar das mit Salzsäure erhaltene Gas mehr, als das mit Schwefelsäure erhaltene. Die Flecken verschwinden sogleich in Chlorgas, und lösen sich in Salpetersäure zu einem Eisenoxydsalze. Concentrirte Salpetersäure, durch welche man das Gas einige Stunden geleitet hat, hält kleine Mengen von Eisenoxyd und Phosphorsäure. Wässriges Chlor, Brom oder Iod zersetzen das Gas und nehmen wenig Eisen auf. Aus wässrigen Quecksilberoxydul-, Silberoxyd- und Goldoxyd-Salzen fällt das Gas die Metalle. Durch Sublimatlösung geleitet, gibt das Gas einen weifsen oder gelbweifsen Niederschlag, und verbrennt hierauf mit blasser gelblicher Flamme, ohne auf Porcellan Flecken abzusetzen. — Das aus englischem Stahldraht erhaltene Gas ist etwas verschieden. Es riecht mehr brenzlich, als metallisch, und gar nicht knoblauchartig [wohl, weil es keinen Phosphor hält]. Es verbrennt mit gelber Flamme, ohne grüne Beimischung; es gibt auf Porcellan weniger Flecken, und diese haben mehr das metallische Ansehen von Eisen. Der wohl von einer Kohlenwasserstoffverbindung herrührende brenzliche Geruch wird durch Waschen des Gases mit einer Lösung von Sublimat oder salpetersaurem Silberoxyd nicht zerstört. Dupasquier (*Compt. rend.* 14, 511; auch *N. J. Pharm.* 1, 391; auch *J. pr. Chem.* 26, 184).

[Nach Fresenius u. Schlossberger enthalten die von dem sogenannten eisenhaltigen Wasserstoff auf Porcellan abgesetzten Flecken keine Spur von Eisen, sondern bestehen aus Phosphorverbindungen, wahrscheinlich aus mit Phosphoroxyd gemengter Phosphorsäure. Sie verflüchtigen sich ziemlich leicht, sind in Salzsäure unlöslich, lösen sich aber in Königswasser. Das Gas, aus dem sie erhalten waren, war zur Reinigung durch zwei Waschflaschen mit destillirtem Wasser und dann durch eine 4 Fufs lange, halb mit feuchter und halb mit trockner Baumwolle gefüllte Röhre gegangen. Das so gereinigte Gas brachte in Aetzsublimatlösung einen reichlichen gelblich-weifsen Niederschlag hervor, welcher Quecksilber, Chlor, Phosphor und Schwefel, aber nicht die geringste Menge Eisen enthielt. Hieraus schliefsen Fresenius u. Schlossberger, dass das bei der Einwirkung von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure auf Eisen entstehende Gas mit geringen Mengen Phosphorwasserstoff und Hydrothion verunreinigt ist, wodurch die oben erwähnten Erscheinungen hervorgebracht werden, dass es aber vollkommen frei von Eisen ist und die Existenz des eisenhaltigen Wasserstoffs also noch nicht feststeht. W.]

Eisen und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoffeisen.* — Das Eisen nimmt Kohlenstoff auf: 1. Bei der Reduction eines Eisenerzes durch überschüssige Kohle in einer zur Schmelzung hinreichenden Hitze. Gusseisen, Eisenproben. — 2. Beim Schmelzen von Eisen in Berührung mit Kohle oder Diamant. Ein kleiner, gut verschlossener Tiegel von Eisen, einen Diamant haltend, und in 2 gut verschlossenen irdenen Tiegeln befindlich, schmolz im Gebläsefeuer mit dem Diamant zu Stahl zusammen. Morveau u. Clouet (*Scher. J.* 4, 170; auch *Gilb.* 3, 65); Mackenzie (*Scher. J.* 5, 366). Eben so verhält sich Kohle oder Graphit gegen Eisen. — 3. Eisen, mit kohlenstoffhaltigen Körpern langsam und nur bis zur Erweichung geglüht, nimmt Kohlenstoff auf, welcher, allmälig von aufsen nach innen fortschreitend, das Eisen zuerst in Stahl, dann in eine dem Gusseisen ähnliche Verbindung umwandelt. *Cämentation des Eisens.* Bei zu kurzem Glühen bleibt ein Kern von weicherem Eisen. — So nimmt das Eisen Kohlenstoff auf bei der Umgebung mit Pflanzen- oder Thier-Kohle, mit Steinkohlengas und selbst mit Gusseisen. Eisen, mit Drehspänen von Gusseisen umgeben, verwandelt sich bei schwächerer Glühhitze in Stahl, als wenn es mit Kohlenpulver umgeben ist; Graphit bildet unter denselben Umständen keinen Stahl. Gaultier (*J. Pharm.* 13, 18). Ein Eisendraht,

in geschmolzenes Gusseisen gesenkt, welches nach seinem Erstarren 4 Stunden lang glühend erhalten wird, zeigt sich in Stahl verwandelt. DEGEN.

Die äufserste Schicht des Eisens nimmt den Kohlenstoff, welcher sie berührt, auf, und theilt ihn der nächsten Schicht mit u. s. w., bis der Kohlenstoff durch die ganze Masse verbreitet ist. Eben so geht kohlenstoffreiches Eisen beim Glühen an der Luft, z. B beim Frischen, in Stabeisen über, wiewohl nicht alle Theile mit der Luft in Berührung kommen; aber der Kohlenstoff bewegt sich hier nach dem Gleichgewichtsprincip von innen nach aufsen. BERZELIUS (*Jahresber*. 18, 160). — Die Eisenatome, die sich an der Oberfläche des Eisens mit Kohlenstoff verbunden haben, machen eine halbe Umdrehung, theilen ihren Kohlenstoff den nach innen liegenden Eisenatomen mit, nehmen an der Oberfläche wieder frischen Kohlenstoff auf u. s. f., bis sich beide Stoffe durchdrungen [192] haben; in der Glühhitze ist das Eisen hinlänglich erweicht, um diese Umdrehungen der Atome zuzulassen. BECQUEREL. Auch DEGEN hält die Annahme einer solchen galvanischen Bewegung für zulässig. — LEPLAY u. LAURENT nahmen an, das Eisen werde durch das beim Glühen der Kohle erzeugte Kohlenoxydgas gekohlt, welches in das erweichte Eisen einzudringen vermöge, und sich durch Abgeben von Kohlenstoff an dasselbe in kohlensaures Gas verwandle. Sie fanden allerdings, dass beim Weifsglühen von Kohle und Eisendraht, die sich in 2 getrennten Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre befanden, das Eisen in Stahl von 0,7 Proc. Kohlenstoffgehalt verwandelt wurde, doch geben sie selbst zu, dass dieser auch von aus der Kohle entwickeltem Kohlenwasserstoffgas herrühren konnte, um so mehr, als keine Kohlung des Eisens erfolgte, wenn die Holzkohle vor dem Versuche heftig geglüht worden war, oder wenn man reines Kohlenoxydgas über glühendes Eisen leitete. — Später zog LAURENT die Ansicht vor, der Kohlenstoff verdampfe schon in der Cämentationshitze, und durchdringe das Eisen in Gestalt von Dampf; aufserdem könne aber auch das sich aus frischer Holzkohle entwickelnde Kohlenwasserstoffgas und das sich aus thierischer Kohle zugleich entwickelnde Cyangas zur Kohlung beitragen (*Ann. Chim. Phys*. 65, 403 u. 417; auch *J. pr. Chem*. 13, 284 u. 295). Jedoch die von LAURENT zu Gunsten dieser Ansicht angeführten Beobachtungen beweisen noch nicht die Verdampfung des Kohlenstoffs bei so schwacher Glühhitze; wenn aber auch Kohlenstoffdampf entstände, so würde sich der Kohlenstoff daraus doch nur auf die Oberfläche des Eisens absetzen, und könnte nicht als Gas in das Eisen dringen; denn gegen LAURENTS Annahme, das durch Glühen erweichte Eisen sei durchgängig für Gase, spricht die Erfahrung, dass bei der Cämentation des Eisens in seinem Innern Blasen entstehen, welche von dem Kohlenoxydgas herrühren, welches da, wo der in das Eisen dringende Kohlenstoff Hammerschlag vorfindet, gebildet wird, und nicht durch die etwaigen Poren des Eisens zu entweichen vermag. DEGEN (*Ann. Pharm*. 29, 261).

Der Kohlenstoff scheint nach KARSTENS Beobachtungen im Eisen auf dreierlei Weise vorkommen zu können, nämlich 1) an sämmtliches Eisen gebunden (das in der Schmelzhitze völlig mit Kohlenstoff gesättigte Eisen scheint Fe^4C zu sein); 2) mit einem kleinen Theil desselben verbunden zu Dreifach-Kohlenstoffeisen, FeC^3, welche Verbindung in der übrigen Eisenmasse fein vertheilt ist; 3) für sich in Graphitblättchen, als eisenfreier Kohlenstoff aus der in der Schmelzhitze mit Kohlenstoff gesättigten Eisenmasse bei langsamem Erkalten ausgeschieden. — Je rascher das mit Kohlenstoff verbundene Eisen nach dem Schmelzen oder Glühen abgekühlt wird, desto mehr Kohlenstoff bleibt mit sämmtlichem Eisen verbunden; je langsamer, desto mehr FeC^3 entsteht, und wenn das Eisen durch Schmelzen mit Kohlenstoff mehr gesättigt war, wie beim Gusseisen, desto mehr Kohlenstoff scheidet sich vollständig in Graphitblättchen aus. Die Eigenschaften, besonders die Härte, des gekohlten Eisens hängen daher nicht blofs von der Menge des Kohlenstoffs ab, sondern vorzüglich auch von dem Zustand, in welchem er darin vorkommt; je mehr Kohlenstoff an sämmtliches Eisen gebunden ist,

desto härter ist die Verbindung, und desto mehr widersteht sie dem Rosten und dem Angriff durch Säuren.

Diese 3 verschiedenen Zustände des Kohlenstoffs erkennt man bei der Auflösung des gekohlten Eisens in Säuren:

[193] 1. Mit der ganzen Eisenmasse verbundener Kohlenstoff. Beim Auflösen, besonders von rasch abgekühltem Stahl und weifsem Roheisen in Salz- oder Schwefel-Säure entwickelt sich ein kohlenstoffhaltiges übelriechendes Wasserstoffgas, es entsteht ein flüchtiges Oel, und eine braune moderartige Substanz. Das Wasserstoffgas verdankt seinen Kohlenstoffgehalt und Geruch besonders dem flüchtigen Oele, von welchem jedoch ein Theil beim Moder zurückbleibt und erst bei längerem Kochen mit der Säure völlig entweicht. [Ob das Wasserstoffgas aufserdem noch Kohlenstoff in einer andern Verbindung enthält, z. B. als Sumpfluft, wie man annimmt, ist meines Wissens noch durch keinen bestimmten Versuch erwiesen; im Gegentheil verzehrt nach PROUST (*N. Gehl.* 3, 395) 1 Maafs des aus Gusseisen erhaltenen Gases, wiewohl es schwerer als Luft ist, beim Verpuffen mit 2 M. Sauerstoffgas blofs 1/2 M., ohne Kohlensäure zu erzeugen, wohl weil der Oeldampf der Verbrennung entgeht.] Der Moder stellt eine schwarzbraune porose Masse dar, nach dem Waschen und Trocknen in Kalilauge mit schwarzbrauner Farbe löslich, und beim Erhitzen mit Torfgeruch verbrennend, ohne Eisenoxyd zu lassen. Die Bildung des Oels scheint darauf zu beruhen, dass, während sich das Eisen mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet, sich dessen Wasserstoff im *Status nascens* zum Theil mit einem Theil des Kohlenstoffs, der mit der ganzen Eisenmasse verbunden war, zu dem Oele vereinigt. Bei der Bildung des Moders scheint zu einem andern Theile des mit der ganzen Eisenmasse verbunden gewesenen Kohlenstoffs aufser Wasserstoff des Wassers auch etwas Wasser (oder dessen Bestandtheile) zu treten, und ihn dadurch in Moder umzuwandeln. — Lässt man Salpetersäure oder Salpetersalzsäure auf gehärteten Stahl oder auf weifses Roheisen einwirken, so erhält man kein Oel, und statt des schwarzbraunen Moders einen rothbraunen, der sich zum Theil in der salpetersauren Flüssigkeit mit braungelber Farbe löst. Dieser rothbraune Moder ist wohl durch Gehalt an einer Oxydationsstufe des Stickstoffs und vielleicht auch durch gröfseren Sauerstoffgehalt vom schwarzbraunen Moder unterschieden.

2. FeC^3. Wirken Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure auf langsam erkaltetes Stabeisen (welches immer noch etwas Kohlenstoff hält) oder auf langsam abgekühlten Stahl, oder graues Gusseisen, so bleibt bei nicht zu langer Einwirkung der Säure aufser Moder, der sich durch Kali ausziehen lässt, eine graphitähnliche, aber magnetische Masse ungelöst, welche nach dem Waschen und Trocknen beim Verbrennen 82 bis 94 Proc. Eisenoxyd lässt, also wohl FeC^3 ist. KARSTEN. [$FeC^3 = 27 + 18 = 45$; also halten 100 Th. desselben 60 Th. Eisen, und diese geben 86,67 Th. Eisenoxyd.] — BROMEIS bezweifelt das Dasein von FeC^3 im gekohlten Eisen; allerdings bleibt nach Demselben bei der Auflösung des gekohlten Eisens in Säuren oft ein, sehr verschiedene Mengen von Eisen haltender, Graphit; aber theils, weil die Wirkung der Säure nicht lange genug dauerte, theils weil dem Graphit Phosphoreisen oder Siliciumeisen beigemengt blieb. — Aber warum verwandelt sich dieser Graphit, der nur zufällig Eisen beigemengt enthalten soll, durch längere Einwirkung von Salzsäure nach KARSTEN in schwarzbraunen, durch Salpetersäure in braunrothen Moder?

3. Graphit. Bleibt beim Auflösen des grauen Roheisens in Säuren neben FeC^3 zurück. — Wegen der Ausscheidung [194] von Moder, FeC^3,

und Graphit geben Säuren auf Kohlenstoff-haltendem Eisen einen dunkeln Fleck, besonders Salpetersäure.

a. *Stabeisen, Frischeisen, Schmiedeisen.* — Alles im Grofsen dargestellte Eisen hält etwas, höchstens 0,5 Proc., Kohlenstoff, welcher ihm gröfsere Festigkeit und dadurch gröfsere Brauchbarkeit zu den meisten Zwecken ertheilt. Nur das *verbrannte Stabeisen* ist frei von Kohlenstoff. Das weiche Stabeisen hält weniger, als das harte. Es unterscheidet sich dadurch von dem Kohlenstoff-reicheren Stahl, dass es, nach dem Glühen in Wasser rasch abgekühlt, nicht spröde und nicht bedeutend härter wird.

Das Stabeisen löst sich in sehr verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure sehr langsam und lässt schwarzes, magnetisches, graphitähnliches FeC^3, welches durch Salpetersäure in braunen Moder verwandelt wird, und noch vor dem Glühen, ohne einen Rückstand zu lassen, verbrennend. — Concentrirtere Schwefelsäure lässt Spuren leicht entzündlicher Kohle. — Concentrirte Salzsäure löst das Stabeisen ohne allen Rückstand. [Entwickelt sich hierbei aller Kohlenstoff als Oel?] — Kalte sehr verdünnte Salpetersäure gibt rothbraunen Moder, welcher sich beim Erwärmen schnell mit brauner Farbe löst. Karsten.

Analysen des Stabeisens. Nach Gay-Lussac und Wilson (*N. Quart. J. of Sc.* 7, 203; auch *Jahresber.* 11, 128). — a bestes Stabeisen aus Schweden. — b dessgl. — c Stabeisen von Creusot. — d aus der Champagne. — e von Berry. — f kaltbrüchiges von der Mosel. In 100 Theilen.

	a	b	c	d	e	f
C	0,293	0,240	0,159	0,193	0,162	0,144
P	0,077	Spur	0,412	0,210	0,177	0,510
Si	Spur	0,025	Spur	0,015	Spur	0,070
Mn	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

Kohlenstoffgehalt des Stabeisens. a weiches. — b hartes. — c, d, e 3 verschiedene Arten, aus weifsem Roheisen nach schwäbischer Weise gefrischt. — f, g, h 3 verschiedene Arten, aus verschiedenem Roheisen nach mägdesprunger Weise gefrischt. Eisen c bis h aus dem Bernburgischen. In 100 Theilen.

	Karsten.		Bromeis.					
	a	b	c	d	e	f	g	h
Gebundener C			0,238	0,354	0,38	0,104	0,237	0,66
Freier C			0,080	Spur	0,02	0,220	0,260	Spur
Zusammen	0,2	0,5	0,318	0,354	0,40	0,324	0,497	0,66

Bromeis (*Ann. Pharm.* 43, 241) bestimmte den gesammten Kohlenstoffgehalt durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd oder chlorsaurem Kali; den freien, mechanisch beigemengten Kohlenstoff oder Graphit fand er durch Auflösen des Stabeisens in Salzsäure, und Bestimmung der im unlöslichen Rückstand enthaltenen Kohlenstoffmenge. [Sollte sich aus dem so kohlenstoffarmen Stabeisen wirklich Graphit erhalten lassen, oder bestand der unlösliche Rückstand nicht vielmehr aus Karstens FeC^3?]

b. *Stahl* — *Darstellung.* 1. *Frischstahl, Rohstahl, natürlicher Stahl.* Roheisen, welches aufser Kohlenstoff und Mangan wenig Beimischungen enthält, das Rohstahleisen, wird beim *Rohstahlfrischen* unter Kohlen dem Gebläse ausgesetzt, wie beim Eisenfrischen, jedoch lässt man eine minder vollständige Oxydation eintreten, so dass zwar die fremdartigen [195] Metalle gröfstentheils oxydirt und als Schlacke abgeschieden werden, jedoch ein Theil des Kohlenstoffs unverbrannt beim Eisen zurückbleibt. So wie die Masse, der *Schrei*, einigermafsen schweifsbar ist, wird sie unter immer kleineren Hämmern zu platten Stangen verarbeitet. Um eine gleichförmigere Vertheilung des Kohlenstoffs zu bewirken, schweifst man die nach dem Zerschlagen zu Bündeln vereinigten Platten zusammen und streckt sie zu Stangen. *Gerbstahl.* — 2. *Brennstahl, Cämentstahl.* Sehr reines Stabeisen wird in dünnen Stangen in mit Kohlen-

pulver gefüllten, verschlossenen Kasten, Krügen oder Tiegeln 5 bis 8 Tage lang rothgeglüht. Der Kohlenstoff dringt allmälig ein; wo er Hammerschlag vorfindet, treibt er durch Bildung von Kohlenoxydgas das Eisen in Blasen auf, *Blasenstahl.* Cämentirt man das Eisen zu lange, so schmilzt es zu Gusseisen zusammen. Buttery. — Oder man leitet über die in einer, mit Thon gefütterten, Gusseisenröhre glühenden Eisenstangen Steinkohlengas, aus welchem sie ebenfalls den Kohlenstoff aufnehmen. Hat sich genug Kohle auf das Eisen abgesetzt, so glüht man noch einige Zeit, ohne Steinkohlengas hinzutreten zu lassen, damit sich der Kohlenstoff gleichförmig verbreite; bei zu langer Einwirkung des Gases schmilzt der Stahl zu Gusseisen zusammen. Mackintosh (*J. pr. Chem.* 2, 333). — 3. *Gussstahl.* Man schmelzt Brennstahl unter einer Decke von Glaspulver zusammen, theils ohne Kohle, Buttery (*Schw.* 35, 339), theils unter Zusatz von 1 bis 2 Proc. Kohle. Wahrscheinlich wird hierbei aus dem Tiegel etwas Alumium und Silicium aufgenommen. — 4. Eisen, mit 2 Proc. Kienrufs bei heftiger Hitze geschmolzen, liefert guten Stahl. Bréant (*Ann. Chim. Phys.* 24, 388; auch *Schw.* 40, 295). — 5. Der sich durch ungemeine Härte und, nach dem Einwirken der Säuren, durch damascirte Oberfläche auszeichnende *indische Stahl*, *Wooz*, enthält nach Faraday u. Stodart (*Gilb.* 66, 169) sehr wenig Alumium und bisweilen auch Silicium, und lässt sich nachahmen, wenn man das Kohlenstoffeisen d mit Alaunerde schmelzt, und 1 Theil des so erhaltenen Kohlenstoff-Eisen-Alumiums mit 8 bis 17 Th. Cämentirstahl zusammenschmelzt.

Eigenschaften. Etwas weifser, als Eisen. Ist der glühend gewesene oder geschmolzene Stahl langsam erkaltet, so ist er weich, doch etwas härter, als Eisen, von körnig zackigem, schwach glänzenden Bruche. Die Festigkeit des langsam abgekühlten Stahls verhält sich zu der des Stabeisens ungefähr = 13 : 10. Seine körnige Textur wird nicht, wie beim Eisen, durch Walzen und Schmieden in die faserige übergeführt. Karsten. — Der Bruch des ungehärteten Gussstahls ist feinkörnig; des noch einmal für sich umgeschmolzenen, nicht gehärteten ist noch feinkörniger und weifser. Elsner. — Hat man dagegen den glühenden oder geschmolzenen Stahl rasch, z. B. durch Wasser, abgekühlt, *gehärtet*, so ist er bei weitem härter, elastischer und spröder, als Eisen, um so mehr, je mehr er Kohlenstoff enthält. Sein Bruch ist glänzender, lichter, muschlig und glatt, doch für das bewaffnete Auge feinkörnig. Seiner grofsen Härte ungeachtet, durchschneidet ihn eine rasch umgedrehte Eisenscheibe, weil sich diese weniger stark erhitzt. Wird der Stahl nach zu starkem Glühen gehärtet, [196] so zeigt er ein grobkörniges Gefüge und nur geringe Härte und Festigkeit. Karsten. Der Bruch des gehärteten Gussstahls ist sehr feinkörnig; der des noch einmal für sich umgeschmolzenen und gehärteten ist völlig dicht und gleichförmig. Elsner (*J. pr. Chem.* 20, 110). Gehärteter Gussstahl ist härter und politurfähiger als anderer. — Der gehärtete Stahl geht, wenn man ihn glüht und langsam erkalten lässt, wieder in ungehärteten über. So lässt sich ihm, so oft man will, durch rascheres und langsameres Abkühlen nach dem Glühen Härte und Weichheit ertheilen. Wenn man den gehärteten Stahl einer nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur aussetzt, so verliert er um so mehr von seiner Härte und Sprödigkeit, und nähert sich um so mehr dem nicht gehärteten Stahl, je höher diese Temperatur. *Anlassen des Stahls.* — Nach Karstens Ansicht ist die Härte des rasch abgekühlten Stahls davon abzuleiten, dass der Kohlenstoff mit sämmtlichem Eisen verbunden bleibt; bei langsamem Erkalten bildet der meiste Kohlenstoff mit einem Theil des Eisens FeC^3, welches mit einem kohlenstoffarmen und daher weichen Eisen innig gemengt bleibt; nur sehr kohlen-

stoffreicher Stahl scheidet bei langsamem Erkalten vielleicht einen Theil des Kohlenstoffs als Graphit aus. — Spec. Gewicht des gewöhnlichen Stahls 7,795, des gehärteten Gussstahls 7,6578, des nichtgehärteten 7,9288, des noch einmal für sich umgeschmolzenen Gussstahls im gehärteten Zustande 7,7647, im ungehärteten 8,0923, ELSNER, des Wooz 7,665, FARADAY u. STODART. — Härterer Gussstahl schmilzt bei 2402° C., weicherer bei 2531°. DEGEN. — Die Hitze, bei welcher der Stahl geschweifst werden kann, liegt niedriger, als die Schweifshitze des Stabeisens; auch der Schmelzpunct des Stahls liegt viel niedriger, als der des Stab-, aber höher, als der des Guss-Eisens; um so niedriger, je gröfser der Kohlenstoffgehalt. Mancher Stahl lässt sich gar nicht schweifsen, weil seine Schmelzhitze zu nahe über seiner Schweifshitze liegt. KARSTEN. Der Gussstahl lässt sich nicht mit Eisen zusammenschweifsen; bei der hierzu nöthigen Hitze zerfährt er unter dem Hammer wie Sand; dennoch ist er keineswegs leichter schmelzbar, als Brennstahl. BUTTERY. — Der Stahl nimmt den Magnetismus schwieriger an, als das Eisen, hält ihn aber viel fester.

Kohlenstoffgehalt des Stahls, in Procenten: Rohstahl 1,25 bis 2,3, KARSTEN; — weichster, dem Stabeisen sich nähernder Brennstahl wenigstens 0,9, KARSTEN; — härterer Brennstahl 1,3 bis 1,75, KARSTEN; — weifser Brennstahl von Elberfeld 0,496 (0,416 gebunden, 0,080 als Graphit; vgl. III, 188, unten), BROMEIS; — englischer Brennstahl 1,87 (und 0,1 Silicium), BERTHIER; — Gussstahl 1,65 (und 0,1 Silicium), BERTHIER; — weicher engl. Gussstahl 0,833; — gewöhnlicher 1,0; — härterer 1,11; — härtester 1,67, MUSHET; — bester Gussstahl von Shetfield 1,70 (0,95 gebunden, 0,22 frei [in diesen Zahlen ist ein Fehler]), BROMEIS; — rheinländischer Gussstahl 1,267 (1,157 gebunden, 0,110 frei), BROMEIS; — Gussstahl 2,8 bis 3,0 KARSTEN; — Gussstahl 1,758; — derselbe einmal für sich im verschlossenen Tiegel umgeschmolzen 1,5776, BÖTTGER und ELSNER; — Hausmanns-Stahl 1,33 (und 0,05 Silicium), BERTHIER; — Wooz 1,5 (und 0,6 Silicium), BERTHIER. — Nach CLOUET hält der Stahl im Mittel 3,1 Proc. Kohlenstoff; nach VAUQUELIN 0,71; auch fand er im französischen Stahl etwas Silicium und Phosphor. GAY-LUSSAC u. WILSON (*N. Quart. J. of Sc.* 7, 204) fanden im besten engl. Gussstahl, aus schwedischem Eisen bereitet: 0,625 Proc. Kohlenstoff, 0,03 Silicium und eine Spur Mangan; im Gussstahl von Isère 0,651 Proc. Kohlenstoff nebst Spuren von Silicium und Mangan; im besten [197] französischen Gussstahl 0,654 Proc. Kohlenstoff, 0,04 Silicium und Spuren von Mangan, und im französischen Gussstahl, zweite Sorte, 0,936 Proc. Kohlenstoff, 0,08 Silicium und Spuren Mangan.

Je weniger Kohlenstoff der Stahl hält, desto mehr nähert er sich dem harten Stabeisen; je mehr er enthält, desto mehr wird er dem Roheisen ähnlich, und zwar im gehärteten Zustande dem weifsen, im ungehärteten dem grauen Roheisen. KARSTEN.

[Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,5 bis 0,65 Proc. kann als ein sehr weicher Stahl angesehen werden. Jemehr der Kohlenstoffgehalt steigt, um so gröfsere Härte und Festigkeit bekommt der Stahl. Wenn der Kohlenstoff 1,4 oder 1,5 Proc. beträgt, so scheint die Gränze erreicht zu sein, bei welcher der Stahl nach dem *Härten* zugleich die gröfste Härte und Festigkeit besitzt. Wenn der Kohlenstoffgehalt diese Gränze überschreitet, so nimmt die Härte des Stahls noch zu, aber die Festigkeit und Schweifsbarkeit nehmen ab. Stahl mit 1,75 Proc. Kohlenstoff ist nur wenig schweifsbar, bei 1,9 Proc. kann er fast gar nicht mehr geschweifst werden und mit 2 Proc. Kohlenstoff zerbröckelt er unter dem Hammer in der Schweifshitze. In diesem Zustande kann er als Gusseisen betrachtet werden, nur dass er noch seine Dehnbarkeit in der Kälte besitzt und nicht nach dem Schmelzen bei sehr langsamem Erkalten freien Kohlenstoff (als Graphit) ausscheidet. Das letztere wird erreicht, wenn der Kohlenstoffgehalt auf 2,25 bis 2,3 Proc. steigt. Dieses Verhältniss kann als die Gränze zwischen Stahl und Gusseisen angesehen werden, soweit überhaupt diese Gränze durch den blofsen Kohlenstoffgehalt bestimmt werden kann. KARSTEN (*Bericht der Berl. Acad.* Nov. 1846. Ausz. *Ann. Pharm.*. 60, 229). W.]

In ächtem Wooz fand FARADAY 0,1304 Proc. Alaunerde (= 0,0695 Proc. Alumium) und 0,0652 Kieselerde (= 0,0316 Silicium); in einem andern indischen Stahl, der bei der Behandlung mit Säuren ein ganz anderes Ansehen annahm, als der ächte Wooz, fand er nur 0,024 Proc. Alaunerde (= 0,013 Proc. Alumium) und keine Kieselerde.

Der Stahl rostet weniger leicht, als das Stabeisen, leichter, als das Roheisen; bis zu 215° an der Luft erhitzt, wird er strohgelb, dann dunkelgelb, dann purpurfarben; bei 282° nimmt er eine violette, dann dunkelblaue, dann hellblaue Farbe an. Da diese verschiedenen Farben bestimmten Temperaturen entsprechen, so zeigen sie beim Anlassen des gehärteten Stahls den Grad seiner Erweichung an. Grabstichel werden nur hellgelb angelassen, Messer dunkelgelb oder roth, Sägen violett, Uhrfedern blau u. s. w. — Der Stahl läuft bei niedrigerer Temperatur mit Farben an, als das Eisen, und zwar bei um so niedrigerer, je härter und kohlenstoffreicher er ist. Hält daher Eisen oder Stahl kohlenstoffreichere Stellen, so erkennt man diese durch ihr früheres Anlaufen. KARSTEN. — Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird er, unter Verbrennung des Kohlenstoffs, in Eisen verwandelt. Der Stahl setzt beim Glühen an der Luft nicht so leicht Glühspan an, wie das Stabeisen; zuerst verwandelt sich seine Oberfläche durch Kohlenstoffverlust in Eisen, welches sich dann oxydirt; der Kern ist daher noch Stahl, hierauf folgt Eisen, hierauf Glühspan; die Umwandlung in Eisen durch wiederholtes Bearbeiten in der Glühhitze erfolgt bei manchem Stahl rascher, als bei anderem. Beim Glühen unter einer guten Decke von Schweifssand (welcher mit dem gebildeten Eisenoxydul einen Ueberzug von geschmolzenem kieselsauren Eisenoxydul erzeugt) bleibt der Stahl unverändert. KARSTEN. — Verdünnte Salpetersäure macht auf Stahl, durch Ausscheidung einer graphitähnlichen Materie, einen schwarzen Flecken. Hierbei erhält der Stahl (4) und (5) eine damascirte Oberfläche; wahrscheinlich, weil er, neben gewöhnlichem Stahl, eine kohlenstoffreichere oder alumiumhaltige, beim Erstarren krystallisirende und beim weiteren Schmieden mannigfach durch den übrigen Stahl verwebte Verbindung enthält, welche weniger von der Salpetersäure oxydirt wird und also weifser bleibt. — Ganz gehärteter Stahl färbt kalte Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. unter schwacher Stickoxydentwicklung braunroth, unter allmäliger Ablösung schwarzer, metallglänzender, nicht magnetischer Flocken, ohne Rücklassung von Eisenoxyd verbrennbar, in Kalilauge mit schwarzbrauner Farbe löslich, und sich bei längerer Einwirkung der Säure in ein braunrothes Pulver verwandelnd. Beim Erhitzen der Säure zeigen sich dieselben Erscheinungen, nur schneller und unter starker Schaumbildung. KARSTEN. — Nichtgehärteter Stahl löst sich in concentrirter Salpetersäure sehr rasch, färbt sie braunroth, durch gelösten Moder, von welchem ein Theil als braunrothes Pulver ungelöst bleibt; vor der Bildung dieses Moders scheiden sich graphitähnliche Blättchen (von FeC^3) ab, welche beim Verbrennen 82 bis 94 Proc. Eisenoxyd lassen (vgl. III, 187). Bei langsam abgekühltem Gussstahl verwandeln sich die glänzenden Blättchen schon im Moment des Abfallens in rothbraunen Moder. — In verdünnter Salpetersäure löst sich der weiche Brennstahl sehr langsam, [198] keine graphitähnliche Blättchen, sondern blofs rothbraunen Moder liefernd, der sich noch unter der Glühhitze entzündet. Der Gussstahl löst sich noch langsamer. KARSTEN. — Verdünnte Schwefel- oder Salzsäure löst den Stahl unter Entwicklung von übelriechendem ölhaltenden Wasserstoffgas und Abscheidung einer graphitähnlichen Materie [wohl FeC^3], welche sich bei weiterer Einwirkung der Säure in schwarzbraunen Moder verwandelt. — Gehärteter Stahl bedeckt sich in verdünnter Schwefelsäure mit etwas schwarzem, metallischen Pulver; ungehärteter, in derselben Zeit mit 8mal soviel grauem, welches zart, zusammenhängend und mit dem Messer zu schneiden ist, und welches Kohlenstoffeisen zu sein scheint, da es sich an der Luft durch Oxydation des Eisens verfärbt. Bei längerem Kochen mit der Säure wird es in das schwarze Pulver [Moder] des gehärteten Stahls verwandelt. Dasselbe verbrennt an der Luft bei 150 bis 200°, gleich Pyrophor, mit viel Rauch,

und bei stärkerem Erhitzen, gleich Erdpech, mit glänzender Flamme und lässt Eisenoxyd-Oxydul; auch ist es völlig in kochender Salpetersäure löslich. FARADAY u. STODART (*Gilb.* 72, 256). — Ganz gehärteter Stahl löst sich in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure sehr langsam, und bedeckt sich in einigen Tagen mit schwarzbraunem Moder, welcher sich durch Salpetersäure in braunrothen umwandeln lässt. Auch erhitzte stärkere Schwefelsäure lässt einen Rückstand von schwarzbraunem Moder; aber kochende concentrirte Salzsäure bewirkt vollständige Lösung. KARSTEN. [Geht hierbei aller Kohlenstoff in Oel oder Kohlenwasserstoffgas über?] — Nicht gehärteter Stahl verhält sich gegen verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure wie Stabeisen, nur löst er sich viel langsamer und lässt mehr graphitähnliche Masse (FeC^3). Stärkere Schwefelsäure löst den weichen Stahl ziemlich schnell unter Abscheidung glänzender Blättchen (FeC^3), die sich dann in schwarzbraunen Moder verwandeln. Giefst man die Säure schnell ab, bevor diese Umwandlung bedeutend erfolgt ist, und zieht durch Kalilauge den gebildeten Moder aus, so bleiben magnetische Blättchen, welche unter Wasser ihr metallisches Ansehen behalten, aber an der Luft verlieren, und welche sich durch Säuren in Moder verwandeln. KARSTEN.

Der Stahl lässt sich mit vielen Metallen zusammenschmelzen. Durch viele derselben, welche in sehr kleiner Menge hinzugefügt werden, wird er härter und spröder. Sind es elektronegativere Metalle und scheiden sie sich beim Erkalten des Stahls wieder zum Theil für sich, in feinen Theilchen aus, so wird er dadurch zum Rosten geneigter. Auch entwickeln alle diese Legirungen, besonders die mit nicht zu viel Platin, in verdünnter Schwefelsäure in gleicher Zeit mehr Wasserstoffgas, als reiner Stahl, ohne Zweifel, weil mit dem ersten Einwirken der Säure elektronegativeres Metall blofsgelegt wird und dann auf galvanische Weise die Auflösung des Eisens befördert. Auf den reinen Stahl, der sich am langsamsten in Schwefelsäure löst, folgt derjenige, welcher kleine Mengen Chrom hält; hierauf der mit Silber; dann mit Gold; dann mit Nickel; dann mit Rhodium, Iridium oder Osmium; dann mit Palladium; dann mit Platin. Der Platinstahl gibt mit Schwefelsäure in gleicher Zeit 100mal mehr Wasserstoffgas, als der reine Stahl; schon $^1/_{400}$ Platin reicht hierzu hin, aber bei ein $^1/_{200}$ bis $^1/_{100}$ ist die Wirkung noch stärker. FARADAY u. STODART (*Phil. Transact.* 1822, 253; auch *Gilb.* 72, 225). — An der gröfseren Härte, die der Stahl durch das Zusammenschmelzen mit diesen Metallen erlangt, haben dieselben weniger Antheil, als das hierbei nöthige Umschmelzen des Stahls an und für sich; wenigstens [199] zeigt der Silberstahl keine gröfsere Härte, als der für sich umgeschmolzene Stahl. s. *Silber*. ELSNER (*J. pr. Chem.* 20, 110). — Kohlenstofffreies Eisen lässt sich zwar durch Phosphor, Schwefel, Arsen u. s. w. härter machen, aber solche Verbindungen lassen sich durch rasches Abkühlen nicht, oder nur sehr wenig härten. KARSTEN.

c. *Gewöhnliches Roheisen, Gusseisen.* — Durch Reduction natürlicher Eisenoxyde mittelst Kohle oder Kooke im Hoheisenofen und andern Eisenöfen gewonnen (III, 168). Eine Verbindung des Eisens mit mehr Kohlenstoff, als der Stahl, welche zugleich noch vorzüglich mit Phosphor, Schwefel, Arsen, Mangan, Molybdän, Vanad, Chrom, Kupfer, Calcium, Magnium, Alumium und Silicium verunreinigt ist.

Die Eigenschaften sind je nach der Art und dem Verhältnisse der dem Eisen beigemischten Stoffe, so wie nach der verschieden schnellen Abkühlung nach dem Schmelzen abweichend. Im Allgemeinen zeigt das Gusseisen ein blättriges oder körniges Gefüge, krystallisirt zuweilen in Oktaedern, und ist spröder, specifisch leichter und leichtflüssiger, als Eisen. Im rothglühenden Zustande ist es so weich, dass man es zersägen kann.

Bei raschem Abkühlen des geschmolzenen Roheisens, es sei weifses

oder graues, erhält man weifses, bei langsamem graues Roheisen. Ersteres entspricht dem gehärteten, letzteres dem ungehärteten Stahl, nur dass dieser weniger Kohlenstoff hält. Bei raschem Abkühlen bleibt der Kohlenstoff mit sämmtlichem Eisen verbunden, bei langsamem hat er Zeit, sich gröfstentheils aus der Verbindung mit sämmtlichem Eisen abzuscheiden, theils als Graphit, theils als FeC^3. KARSTEN. Der Graphit bleibt theils in Schuppen durch das Eisen vertheilt, theils krystallisirt er heraus. Je reicher das weifse Gusseisen an Kohlenstoff, bei desto stärkerer Hitze muss es geschmolzen und desto langsamer muss es nach dem Schmelzen abgekühlt werden, wenn es grau werden soll. Umgekehrt verwandelt sich graues Gusseisen am leichtesten in weifses, wenn es blofs bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt wird [weil dann die Abkühlung durch die ganze Masse rascher erfolgt]. Bei Gusswaaren sind die Theile des Eisens, welche mit der Form in Berührung waren, weifs, um so lichter, je feuchter die Formmasse und je dünner das Gussstück; das weifse Eisen verläuft sich dann unmerklich in das graue. Lässt man geschmolzenes kohlenstoffreiches Gusseisen in eine sehr weite offene Form laufen, und wirft es in Wasser, sobald es aufsen erstarrt ist, so wird der noch flüssig gebliebene Kern durch das rasche Abkühlen zu weifsem Eisen. KARSTEN.

Wiewohl mit KARSTEN angenommen werden muss, dass die verschieden rasche Abkühlung die wichtigste Ursache ist, warum bald weifses, bald graues Gusseisen erhalten wird, so möchte sie wohl nicht, wie Derselbe annimmt, die einzige sein; die verschiedene Menge der übrigen Beimischungen scheint ebenfalls einen Einfluss auszuüben. Warum kommt oft in demselben Eisenstück weifses und graues Roheisen gemengt vor, mit scharfer Abgränzung? s. u. Warum ist das schwarzgraue Gusseisen so schwer in weifses zu verwandeln? Warum liefert ein Ofen, je nach seinem Gange, bei derselben Art der Abkühlung bald weifseres, bald graueres Eisen? Warum erstarrt geschmolzenes graues Roheisen nach dem Zufügen von Schwefel zu weifsem Spiegeleisen, s. u.; und wenn sich das Spiegeleisen blofs durch gröfsten Kohlenstoffgehalt unterscheidet, [200] warum ist es nicht beim Schmelzen von reinem Eisen mit überschüssiger Kohle erhalten worden? GM.

Arten des Roheisens, vorzüglich nach KARSTEN:

A. *Weifses Roheisen.* — Zinnweifs bis grauweifs; sehr spröde, auch bei Temperaturwechsel leicht springend; äufserst hart, zum Theil noch härter, als gehärteter Stahl, so dass es der härtesten Feile widersteht; Glas stark ritzend. Bruch theils blättrig, theils blättrig strahlig, theils feinsplittrig, theils dicht und muschlig. Mit dem Uebergange vom blättrigen Bruche zum muschligen geht die weifse Farbe mehr in die graue über. Spec. Gew. im Durchschnitt 7,5. Dehnt sich beim Erwärmen weniger aus, als das graue Roheisen. Lässt sich nicht schweifsen, weil es schon bei den niedrigsten Graden der Schweifshitze teigartig wird. Schmilzt leichter als das graue Roheisen. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen geht es nicht so plötzlich in den geschmolzenen Zustand über, wie das graue Roheisen, sondern vorher in einen weichen, teigartigen Zustand. — In ihm ist der Kohlenstoff mit sämmtlichem Eisen verbunden. Anhaltendes Glühen bei abgehaltener Luft verändert nicht das Spiegeleisen, macht aber kohlenstoffärmeres weifses Eisen grau und weniger hart und spröde. KARSTEN.

a. *Spiegeleisen, Spiegelfloss, Rohstahleisen, Rohstahlfloss, Hartfloss.* Das härteste Eisen widersteht der härtesten Feile, zeigt grofsblättrigen Bruch mit silberweifsen spiegelnden Bruchflächen. Schmilzt von allen Roheisenarten am leichtesten. Vorzüglich kohlenstoffreich.

b. *Weifsgraues Roheisen.*

c. *Blumiges Roheisen, blumige Flossen.* Bläulich; von strahligem, stark glänzendem Bruche.

d. Grauweifses Eisen mit einem Bruche ohne bestimmtes Gefüge.

e. *Luckiges (löcheriges) Roheisen, luckiger Floss, Weichfloss.* Weniger weifs, ins Bläuliche und Grauliche, von etwas zackigem Bruche und löcherig. Macht den Uebergang zu grauem Roheisen und zu Stahl.

B. *Graues Roheisen.* — Zwischen Lichtgrau und Schwarz. Bald stark glän-

zend, bald, bei gröfserem Reichthum an fremden Metallen, besonders Silicium, matt. Bruch körnig. Werden die Körner platt und schuppig, so deutet dieses auf unreines Eisen. Zahllose Graphitschuppen zwischen die Körner eingesprengt. Die, denen des ungehärteten Stahls vergleichbaren, Körner bestehen vorzüglich aus der Verbindung des Kohlenstoffs mit sämmtlichem Eisen, doch kann auch FeC^3 beigemengt sein. Spec. Gew. 7,1 im Durchschnitt. Mehr oder weniger weich und dehnbar, mehr in der Kälte, als in der Glühhitze. Es würde, wenn kein Graphit beigemengt wäre, sehr geschmeidig sein. Es lässt sich schweifsen, doch schwierig, weil Schweifs- und Schmelz-Hitze nahe liegen. Es schmilzt um so leichter, je mehr Kohlenstoff es enthält, und bei gleichem Kohlenstoffgehalt schmilzt es schwieriger, als weifses. Manches ist so strengflüssig, wie härterer Gussstahl; anderes schmilzt nicht viel später, als das Spiegeleisen. Karsten. Ein von Degen untersuchtes Roheisen schmolz bei 1326° C. Sein Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand erfolgt fast augenblicklich, um so später und plötzlicher, je ärmer an Kohlenstoff es ist. Wird es nach dem Schmelzen sehr langsam abgekühlt, so ist es noch geschmeidiger, als zuvor; bei raschem Abkühlen verwandelt es sich um so vollständiger in weifses Gusseisen, je kohlenstoffreicher es ist. So wird durch Uebergiefsen des in Gruben abgelassenen Eisens mit Wasser und Herausnehmen der Scheiben von erstarrtem Eisen das *Weifseisen* bereitet. Nur das bei übergarem Gange des Hohofens erhaltene schwarzgraue Roheisen ändert sich nur schwer in weifses, jedoch durch Eingiefsen desselben in einem feinen Strom in Wasser vollständig. Karsten. [Ist aber das schwarzgraue Gusseisen nicht besonders reich an Kohlenstoff?] Bei abgehaltener Luft mit Kohle anhaltend geglüht, ändert es sich nicht. Durch Abkühlen in Wasser nach dem Glühen wird es gehärtet. [201] Karsten. Nach dem Härten ritzt es Glas und widersteht der englischen Feile. Bromeis.

a. *Halbirtes Roheisen, gefflecktes Roheisen.* Ein Gemenge von weifsem und grauem Roheisen. Beim *stark halbirten* zeigen sich im Spiegelfloss oder im blumigen Floss Sternchen und Flecken von grauem Eisen eingemengt; beim *schwach halbirten* zeigen sich weifse Flecken auf grauem Grunde. — Beim *spenglichen* oder *streifigen Eisen* zeigt sich, scharf abgegränzt, graues Eisen oben und unten, und in der Mitte, als besondere Schicht, Spiegelfloss.

b. *Graues, gares Roheisen.* Entsteht beim richtigen Verhältnisse von Kohle, Erz, Fluss und Luft im Hohofen. Die hierbei fallende Schlacke ist völlig geschmolzen, sehr arm an Eisen, frei von Graphitblättchen, bald glasig und grünweifs oder blau, bald krystallisch-körnig und blättrig und grauweifs. — Das gare Gusseisen zeigt kleinkörniges Gefüge, ist nur mit kleinen Graphitschuppen durchsetzt, hat grofse Zähigkeit, lässt sich leicht feilen, drehen und bohren und auch etwas hämmern, springt nicht leicht durch Temperaturwechsel und eignet sich am besten zu den meisten Formwaaren.

c. *Schwarzes, übergares Roheisen.* Erzeugt sich bei sehr starker Hitze des Hohofens und zu grofsem Kohlensatze. Die graue, kleinkörnige Masse ist mit grofsen Graphitblättern reichlich durchwachsen und überzogen; hierdurch verliert das Eisen seine Festigkeit.

Analysen des Roheisens. — 1. Mit Holzkohle erblasen: a. von Belabre; — b. von Autray; — c. von Beze; — d. von St. Dizier; — e. aus Schweden; — f. von Tredion; — g. von Lohe. — 2. Mit Kooke erblasen: h. von Firmy; — i. von Janon; — k. von Charleroy; — l. aus England. — m. Fine Metall von Firmy (d. h. das Eisen von Firmy nochmals umgeschmolzen). Alles in Procenten angegeben. Berthier (*Ann. d. Min.* 1833; Ausz. *Jahresber.* 14, 127).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
C	2,95	3,5	3,05	3,6	4,2	3,6	3,50	3,0	4,3	2,3	2,2	1,7 bis 1,00
Si	0,28	0,3	0,07	0,4	0,5	0,5	0,45	4,5	3,5	3,5	2,5	0,5 „ 0,15

Das mit Kooke gewonnene Eisen ist also viel reicher an Silicium, als das mit Holzkohle erblasene.

a. Roheisen von der Königshütte am Harz, mit kalter Luft erblasen, von 7,43 spec. Gew., halbirt; — b. dasselbe mit einer Luft von 250° erblasen, von 7,166 spec. Gew., gar und grau; — c. Roheisen von Leerbach am Harz, kalt erblasen, von 7,081 spec. Gew., sehr grau; — d. dasselbe, mit Luft von 110° erblasen, von 7,077 spec. Gew., sehr grau. Je heifser die Gebläseluft, desto

mehr Silicium mischt sich dem Eisen bei; der Phosphorgehalt dagegen bleibt sich gleich. BODEMANN (*Pogg.* 55, 485). — e. Graues weiches Roheisen von der Maximilianshütte bei Bergen. FUCHS (*J. pr. Chem.* 17, 166). — f. Gutes Mangan-reiches Roheisen vom Eisenwerke Leke. BERZELIUS (*Scher. Ann.* 7, 221).

	a	b	c	d	e	f
Fe	93,29	91,42	93,66	91,98	94,33	91,16
C gebunden	2,78	1,44	0,48	0,95	3,43	3,90
C frei	1,99	2,71	3,85	3,48		
P	1,23	1,22	1,22	1,68	0,37	
S	Spur	Spur	Spur	Spur	0,12	
Ca	Spur	Spur	. . .	. . .	. .	Mg 0,12
Al	. .	. .	Spur	Spur		
Si	0,71	3,21	0,79	1,91	1,75	0,25
Mn	Spur	Spur	Spur	Spur	. .	4,57
Cr. u. V.	Spur					
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a. Graues Roheisen aus Wallis, mit Kooke, Sorte 1; — b. Sorte 2; — c. Sorte 3; — d. graues Gusseisen, mit Kooke, aus Franche Comté; — e. dessgl. von Creusot; — f. dessgl. aus der Champagne; — [202] g. graues Roheisen, mit Kooke und Holz, aus Berry; — h. graues Roheisen, mit Holzkohle, aus Nivernais; — i. weifses Roheisen mit Holz, aus der Champagne; — k. dessgl. von der Isère; — l. dessgl. von Siegen; — m. dessgl. von Coblenz. Das Fehlende ist Eisen. GAY-LUSSAC u. WILSON (*N. Quart. J.* 7, 204; auch *Jahresber.* 11, 128).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
C	2,45	2,55	1,67	2,80	2,02	2,10	2,32	2,254	2,324	2,636	2,69	2,44
P	0,78	0,44	0,49	0,35	0,60	0,87	0,19	1,043	0,703	0,280	0,16	0,19
Si	1,62	1,20	3,00	1,16	3,49	1,06	1,92	1,03	0,84	0,26	0,23	0,23
Mn	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	2,14	2,59	2,49

Bei den folgenden Untersuchungen wurde blofs der Kohlenstoffgehalt des Roheisens ermittelt: a. graues Roheisen von Sain, aus Brauneisenstein durch Kohle; — b. dessgl. von Widderstein im Siegenschen, aus Brauneisenstein und Spatheisenstein durch Kohle; — c. dessgl. von Malapan in Schlesien, aus Sphärosiderit durch Holzkohle; — d. dessgl. von der Königshütte in Schlesien, aus ocherigem Brauneisenstein durch Kooke; — e. dessgl. ebendaher, bei einem weniger hitzigen Gange des Ofens. KARSTEN (*Schw.* 68, 182). — Roheisen aus dem Bernburgischen: a. Graues; — b. ordinäres weifses; — c. grelles weifses; — d. gares weifses; — e. vollkommenes Spiegeleisen, 7 Proc. Mangan haltend. BROMEIS (*Ann. Pharm.* 43, 241). Alles nach Procenten.

	KARSTEN. a	b	c	d	e	BROMEIS. a	b	c	d	e
Gebundener C	0,89	1,03	0,75	0,58	0,95	0,93	1,514	2,518	2,908	3,10
Freier C	3,71	3,62	3,15	2,57	2,70	2,34	1,040	0,500	0,550	0,72
Zusammen	4,60	4,65	3,90	3,15	3,65	3,27	2,554	3,018	3,458	3,82

Das Spiegeleisen hält am meisten Kohlenstoff, nämlich 5,3 Proc. = Fe^4C. [Diesem widerspricht obige Analyse von BROMEIS.] Diese Kohlenstoffmenge nimmt beim Schmelzen im Kohlentiegel nicht zu. Bei 4,25 Proc. Kohlenstoff ist das blättrige Gefüge noch deutlich; bei weniger Kohlenstoff geht es in das strahlige über; bei noch weniger zeigt es dichten, dann körnigen Bruch, unter Abnahme der weifsen Farbe; aber bei noch weniger Kohle wird die graue Farbe wieder lichter. Der luckige Floss hält noch 3,5 Proc. Kohlenstoff. KARSTEN.

Die neben dem Kohlenstoff im Roheisen vorkommenden Stoffe bilden wahrscheinlich mit einem Theil des Eisens Verbindungen, welche in dem Kohlenstoffeisen fein vertheilt oder aufgelöst sind. Diese Beimischungen haben folgenden Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens:

Phosphor ertheilt dem Eisen einen dünnen ruhigen Fluss, und, da das phosphorhaltige Eisen minder schnell erstarrt, so eignet es sich zum Formen; aber

bei 1,5 Proc. Phosphorgehalt verliert das Eisen an seiner Festigkeit. Der gröfste Phosphorgehalt, wie er bei Eisen aus Wiesenerz vorkommt, beträgt 5,6 Proc. Karsten.

[Schafhäutl (*J. pr. Chem.* 40, 304) macht darauf aufmerksam, dass Gusseisen, Stabeisen und Stahl fast immer mehr oder weniger Phosphor und Arsen enthalten und dadurch ihre Eigenschaften oft sehr verbessert werden. So verdanken das berühmte Dannemora-Eisen und das englische Low-Moor-Eisen ihre Güte einem Arsengehalte und das vorzügliche russische sogenannte CCND-Eisen (von den L. Demidoff'schen Eisenwerken bei Nischnetagilsk) einem Phosphorgehalte. W.]

Eisen, welches *Schwefel* enthält, wird nach dem Schmelzen bei der geringsten Abkühlung dickflüssig und erstarrt schnell, wobei sich oft Höhlen und Blasenräume bilden. Schon beim Gehalt an 0,37 Proc. Schwefel liefert es beim Frischen ein ganz unbrauchbares rothbrüchiges Stabeisen. Karsten. — Rührt man unter geschmolzenes graues Roheisen, aus manganhaltigem Brauneisenstein dargestellt, $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ Schwefel, so erstarrt es zu Spiegeleisen, völlig dem Rohstahleisen ähnlich. Auch manganfreies Roheisen liefert auf diese Weise Spiegeleisen, welches hält: Fe 94,03, — gebundene Kohle 4,93 (Graphit kommt nicht darin vor), — S 0,61, — Si 1,05 (Ueberschuss 0,62). Wenn auch kein Spiegeleisen, so entsteht hierbei doch immer weifses Eisen. Umgekehrt wird geschmolzenes Spiegeleisen, aus Spatheisenstein erhalten, durch Beimischen von Schwefel vollständig zu grauem Roheisen. Bei allen diesen Zusammenschmelzungen mit Schwefel scheidet sich auf der Oberfläche des Eisens eine schwarze Masse ab, aus Graphit und Schwefeleisen bestehend. [Also treibt der Schwefel [203] einen Theil des Kohlenstoffs aus seiner Verbindung mit Eisen aus.] Huene (*J. pr. Chem.* 26, 308).

Das *Silicium* mischt sich vorzüglich bei Anwendung von Kooke dem Eisen in gröfserer Menge bei; die gröfste von Karsten gefundene Menge beträgt 3,46 Procent. Gröfserer Siliciumgehalt benimmt dem grauen Gusseisen seinen Glanz und ertheilt ihm ein mattes Ansehen und eine aschgraue Farbe; ähnlich wirken andere *Erdmetalle*. Meistens hält das graue Roheisen mehr Silicium und *Mangan*, als das weifse. Karsten.

Arsen findet sich öfter im Roheisen, als man vermuthet. Es entwickelt sich daraus nicht als Arsenwasserstoffgas beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, und findet sich auch nicht in der Lösung, sondern bleibt im schwarzen Rückstande, aus dem es sich durch wässriges Kali oder Hydrothionammoniak leicht ausziehen und dann (bei der Kalilösung nach Hindurchleiten von Hydrothiongas und Kochen) durch Säuren als Schwefelarsen fällen lässt. Häufig lässt dieses Schwefelarsen bei der Destillation etwas Schwefelmolybdän. Wöhler (*Ann. Pharm.* 31, 95).

Sefström reducirte vor dem Gebläse im Kohlentiegel Eisenoxyd, mit verschiedenartigen Verbindungen gemengt, aus welchen Bestandtheile, wie Phosphor, Schwefel, Arsen, Silicium, Calcium, Mangnium, Alumium und Mangan, in das Eisen übergingen und seine Eigenschaften änderten. Die Ergebnisse dieser wichtigen Versuche s. (*J. techn. Chem.* 10, 155).

Das Roheisen, an der Luft erhitzt, zeigt dieselben Anlauffarben, wie Stahl und Eisen. Das weifse läuft früher an, als der Stahl, das Gusseisen bisweilen später, als das Stabeisen. Karsten. Bei längerem Glühen an der Luft verwandelt es sich von aufsen nach innen in Hammerschlag, wobei es zuerst seinen Kohlenstoff verliert. — Unterbricht man das Glühen, ehe das weifse Gusseisen völlig in Glühspan verwandelt ist, so ist das noch übrige Eisen, weil es Kohlenstoff verlor, dunkelgrau, weich und geschmeidig, wie das weichste graue Roheisen, zeigt sich aber nicht mürbe und poros. Ist es beim Glühen durch verschiedene Pulver, auch Kohlenpulver, vor dem reichlicheren Luftzutritt geschützt, so verwandelt es sich in dasselbe weiche Eisen, ohne dass viel Glühspan gebildet wird. Dieselbe Umwandlung erfolgt, ohne alle Glühspanbildung, beim Glühen des mit Kreide, Asche oder Eisenoxyd umgebenen weifsen Eisens in verschlossenen Gefäfsen. Hierauf beruht das *Adouciren* der Gusswaaren. — Das graue Gusseisen bedeckt sich an der Luft mit Glühspan und wird unterhalb desselben immer mürber, bis es gänzlich oxydirt ist. Eben so geht es

beim Glühen unter Pulver von Kreide, Eisenoxyd u. s. w. in einen porosen, mürben Zustand über. — Erhitzt man das weifse Roheisen an der Luft bis zum teigartigen Erweichen, so verliert es seinen Kohlenstoff schneller, als bei blofsem Glühen, und geht aus dem stahlartigen Zustande zuletzt in den des reinen Eisens über, ohne den grofsen Eisenverlust, wie er beim völligen Schmelzen unvermeidlich ist. Da aber bei gröfserem Kohlenstoffgehalt der teigartige Zustand schneller in den flüssigen übergeht, so lässt sich dem kohlenstoffreichen Spiegeleisen auf diese Weise nicht wohl der Kohlenstoff entziehen. — Wird weifses oder graues Roheisen an der Luft geschmolzen, so bedeckt es sich mit Glühspan und verwandelt sich, wenn man diesen immer wegnimmt, bald ganz darin; lässt man ihn aber darauf, so nimmt er langsam zu, und das Eisen wird kohlenstofffreier, stahlartig, strengflüssig. — Graues Roheisen, unter einer Decke von kohlensaurem Kali, Natron, Kalk oder Bittererde geschmolzen, wobei die Hitze in dem Verhältnisse zu steigern ist, als es strengflüssiger wird, verwandelt sich in ganz dehnbares stahlartiges Eisen. Völlig lässt es sich auf diese Weise nicht von Kohlenstoff befreien; es nimmt dabei kein Alkalimetall auf; ohne Zweifel wird hierbei die Kohlensäure der kohlensauren Salze zu Kohlenoxyd. KARSTEN.

Salpetersäure macht auf dem Gusseisen einen schwarzen [204] Flecken; sie löst es unter Entwicklung von Salpetergas und kohlensaurem Gas auf, und lässt eine braune, weiche, moderartige Materie. Diese riecht beim Erhitzen wie Torf, und verglimmt beim Anzünden mit demselben Geruche, eine graurothe Asche lassend. Manche Arten dieser moderartigen Materie sind wenig in Wasser löslich, andere reichlicher, besonders in heifsem, aus dem sie sich theils beim Erkalten, theils beim Abdampfen ausscheiden; aber alle Arten lösen sich leicht in Ammoniak und Kali, mit schwarzbrauner Farbe, durch Säuren fällbar. BERZELIUS (*Scher. Ann.* 7, 224). Fügt man zu dem mit Wasser übergossenen Roheisen die Salpetersäure, frei von salpetriger und Salz-Säure, nur allmälig, so dass die Temperatur nicht über 50° steigt, so bleibt schwarzbrauner Moder, beim Erhitzen an der Luft mit eigenthümlichem, nicht gerade brenzlichem Geruch rauchend, dann verglimmend, und bei der trocknen Destillation unter Rücklassung von Kohle braunes, nach Tabak riechendes, brenzliches Oel und Ammoniak liefernd. BERZELIUS (*Pogg.* 27, 126). — Kalte Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst weifses Gusseisen allmälig unter Abscheidung schwarzer Flocken, die sich unter der Säure allmälig braunroth färben; siedende Salpetersäure oder Salpetersalzsäure wirkt eben so, nur schneller und unter starker Schaumbildung. — Auf graues Roheisen wirkt kalte Salpetersäure langsam, und zwar, wenn es weicher ist, wie auf nicht gehärteten Stahl, wenn es härter und lichter ist (z. B. halbirtes), wie auf gehärteten Stahl. Nach einiger Zeit hört die Wirkung völlig auf, beginnt aber wieder, wenn man die Graphitblättchen vom Eisen trennt. Die Salpetersäure ist durch gelösten Moder gefärbt. Wie die Salpetersäure wirkt die Salpetersalzsäure. KARSTEN. — Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Gusseisen, und zwar das graue leichter, als das weifse, unter Entwicklung eines mit dem Dampfe eines widrig riechenden Oels beladenen, bisweilen auch Phosphor und Schwefel haltenden, und vielleicht auch mit Sumpfgas gemengten Wasserstoffgases, und lassen einen kohligen Rückstand von dreierlei Natur ungelöst. — Leitet man das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch Weingeist, so nimmt er dieses, zuerst von PROUST (*Scher. J.* 9, 480; auch *Gilb.* 24, 293) bemerkte Oel auf, welches sich dann durch Vermischen mit Wasser daraus scheiden lässt. Beim Auflösen in Salzsäure erhält man mehr Wasserstoffgas und weniger Oel, als beim Auflösen in Schwefelsäure; ein Theil des Oels bleibt beim kohligen Rückstande und kann durch Weingeist ausgezogen werden. BERZELIUS. Vitriolöl, durch welches man das Wasserstoffgas leitet, absorbirt daraus völlig den Dampf des Oels, unter gelber, dann dunkelrother Färbung. SCHRÖTTER (*Ann. Pharm.* 39, 302). — Beim Auflösen des Gusseisens in Salzsäure bleibt ein bräunlicher, nach dem Trocknen hellgelber Rückstand, welcher beim Verbrennen schwarz wird und Kieselerde lässt. Beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure beträgt dieser Rückstand mehr, und ist schwarz gefärbt; beim

Verbrennen lässt er ebenfalls Kieselerde. BERZELIUS. — In verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure löst sich weifses Gusseisen fast gar nicht, und bedeckt sich erst nach Wochen mit einem schwarzen Staub von Moder. Kochende concentrirtere Schwefelsäure löst das weifse Eisen unter Rücklassung von etwas schwarzer, metallglänzender Kohle [Moder?]; kochende concentrirte Salzsäure löst es ohne allen Rückstand. — Graues Roheisen löst sich in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure sehr langsam, und lässt nach mehreren Monaten einen aus dreierlei Stoffen bestehenden Rückstand: 1. Graphit, in nicht magnetischen metallglänzenden Schuppen, in Säuren und Alkalien unlöslich, ohne Rückstand verbrennend. 2. Magnetische graphitähnliche Masse (FeC^3), welche sich beim Trocknen an der Luft erhitzt, und übrigens wie die auf gleiche [205] Weise aus nicht gehärtetem Stahl erhaltene (III, 192) verhält. 3. Schwarzbrauner, nicht magnetischer Moder, noch vor dem Glühen verbrennend, in Kali mit schwarzbrauner Farbe löslich. Der Graphit fehlt nie im Rückstande, aber er ist bald mit der graphitähnlichen Materie, bald mit dem Moder gemengt. Beim Auflösen des grauen Gusseisens in starker Schwefelsäure bleibt Graphit und schwarzer, leicht entzündlicher Moder; die Auflösung in heifser concentrirter Salzsäure erfolgt rasch, und es bleibt blofs Graphit ungelöst. — Weifses Roheisen, durch anhaltendes Glühen grau und weich gemacht, verhält sich gegen Salpeter-, Schwefel- und Salz-Säure wie der durch Hämmern dichter gemachte, nichtgehärtete Stahl. KARSTEN. — [Nach LANDROCK (*N. N. Br. Arch.* 54, 1) ist der bei der Behandlung von Gusseisen mit verdünnter Schwefelsäure bleibende Rückstand nicht als eine organische Substanz zu betrachten; das was Kalilauge daraus auszieht, ist kein humusartiger Körper, sondern besteht nur aus Eisenoxyd und Kieselsäure welche letztere die Löslichkeit des Eisenoxyds in Kali vermittelt. Vgl. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 49, 359). Die bei der Einwirkung der Säure entstehenden gasförmigen Producte sind Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Hydrothion, Arsenwasserstoff und schweflige Säure. W.] Der bei der Behandlung von grauem Gusseisen mit Salzsäure bleibende Rückstand, mit Ammoniak übergossen, entwickelt rasch Wasserstoffgas nebst Spuren von Sumpfgas, und theilt dem Ammoniak Alaunerde (sofern alle Arten von Roheisen Alaunerde halten) und etwas Kieselerde mit. Der von der Auflösung des weifsen Roheisens in Salzsäure bleibende Rückstand braust, wenn durchaus kein graues Eisen beigemengt war, nicht mit Ammoniak. SCHAFHÄUTL (*briefliche Mittheilung*). — [Nach HULL (*Ann. Pharm.* 74, 122) ist diese Wasserstoffentwicklung nur eine mechanische Erscheinung, indem der Wasserstoff nur mechanisch in dem porosen kohligen Rückstande eingeschlossen ist und nicht nur durch Ammoniak, sondern auch durch Erhitzen mit reinem Wasser daraus ausgetrieben wird. Dass er durch Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur ausgetrieben wird, hat seinen Grund wahrscheinlich nur in dem Umstande, dass das Ammoniak den in den Poren der kohligen Masse enthaltenen öligen Kohlenwasserstoff auflöst und sie daher sogleich vollständig durchdringt. W.] — DANIELL (*Schw.* 19, 202) erhielt beim Auflösen des Gusseisens in Salz- oder Schwefel-Säure eine mit dem Messer zu schneidende Materie, die, auf Fliefspapier an der Luft getrocknet, sich erhitzte und, in Masse, sogar freiwillig entzündete. — Kanonenkugeln (nicht alle), 42 Jahre unter Seewasser liegend, zeigten sich theils $\frac{1}{2}$ Zoll tief, theils bis auf den Kern in eine reifsbleiartige Materie verwandelt. SILLIMAN (*Sill. amer. J.* 4, 178; auch *Schw.* 35, 481). [Wahrscheinlich waren es Kugeln aus weifsem Gusseisen, welche dem Seewasser widerstanden.] — Kugeln in der See an der Küste der Normandie, von einer Seeschlacht von 1692 herrührend, hatten unter Beibehaltung von Form und Volum $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts verloren, liefsen sich mit dem Messer schneiden, wirkten nicht auf den Magnet und hielten kein metallisches Eisen mehr. DESLONGCHAMPS (*J. Chim. med.* 13, 89). Kugeln, bei Carlscrona aus einem vor 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag gebracht, zeigten sich zu $\frac{1}{3}$ in eine porose graphitähnliche Masse verwandelt, welche sich in $\frac{1}{4}$ Stunde an der Luft stark erhitzte, so dass das anhängende Wasser verdampfte. BERZELIUS (*Lehrb.*). — Das Seewasser zieht aus dem Gusseisen nicht alles Eisen aus, sondern lässt, wie die verdünnte Salzsäure, mit Graphit gemengte graphitähnliche Materie (FeC^3), welche beim Trockenwerden an der Luft heifs und selbst glühend wird. Auch unter süfsem Wasser, durch die Kohlensäure der Luft, wird das Roheisen, jedoch sehr langsam, unter Absatz von Eisenrost, in dasselbe

Gemenge von Graphit und FeC^3 verwandelt. KARSTEN. — Noch schneller, als in Seewasser, oxydirt sich das Gusseisen da, wo sich Flüsse ins Meer ergiefsen, so dass bei den Strömungen durch Ebbe und Fluth der untere Theil des Eisens mit Seewasser, der obere Theil mit Flusswasser in Berührung ist, so dass eine galvanische [BUCHOLZ'sche] Kette entsteht. Faules Seewasser wirkt zerstörender, durch das darin gebildete Hydrothion. Die [wegen der raschen Abkühlung in feuchtem Sand mehr aus weifsem Gusseisen bestehende] Rinde des Gusseisens hält sich besser, als das Innere. MALLET (*J. pr. Chem.* 22, 352). — Wässriges Chlorkupfer zieht aus dem Gusseisen alles Eisen aus, und lässt allen Kohlenstoff, mit Kupfer gemengt, zurück. BERZELIUS (*Pogg.* 46, 42). — Aehnlich verhält sich das Roheisen, in Berührung mit einem geschmolzenen Stücke Chlorsilber, unter Wasser, welches einige Tropfen Salzsäure hält. Das Silber wird hierbei reducirt. BERZELIUS. — Härtere Arten von weifsem Gusseisen, mit geschmolzenem Chlorsilber und Wasser zusammengestellt, werden langsam zersetzt und lassen einen schwarzbraunen Moder; weichere Arten werden schneller zersetzt und lassen Graphit, schwarzbraunen Moder und die graphitähnliche magnetische Masse FeC^3, welche sich bei längerer Einwirkung des Chlorsilbers ebenfalls in schwarzbraunen Moder verwandelt, doch langsamer, als in verdünnten Säuren. Graues Roheisen gibt [206] mit Chlorsilber und Wasser ein Gemenge von Graphit und FeC^3. KARSTEN. — Aehnlich den Chlormetallen wirkt wässriges Iod. BERZELIUS.

Weifses oder graues Roheisen, zwischen Kohlenpulver anhaltend geglüht oder geschmolzen, nimmt, falls es nicht bereits mit Kohlenstoff gesättigt ist, wie das Spiegeleisen, noch 1 bis $1^1/_2$ Proc. Kohlenstoff auf, und das weifse wird beim Glühen zwischen Kohle grau und weich. KARSTEN.

Ueber Stabeisen, Stahl und Roheisen s. vorzüglich KARSTEN (*System der Metallurgie* 1831—32, Bd. 4; auch *Schw.* 66, 51 u. 166). Auch sind zu beachten die mannigfachen Versuche von SCHAFHÄUTL (*J. pr. Chem.* 19, 159 u. 408; 20, 465; 21, 129).

d. Reines, gesättigtes Roheisen. — Fe^4C. — Durch ein- oder mehrmaliges Schmelzen von verkleinertem Eisen oder Stahl mit Kohlenpulver erhält man ein dunkelgraues, schmelzbares Kohleneisen von breitblättrigem Gefüge, welches sich im Mörser pulvern lässt. FARADAY u. STODART (*Gilb.* 66, 183). Zu einer ähnlichen Verbindung schmilzt der Brennstahl zusammen, wenn man die Cämentation zu lange fortsetzt. BUTTERY. Auch das durch längere Cämentation von Eisen mit Kienrufs erhaltene Kohlenstoffeisen verhält sich in der Glüh- und Schmelz-Hitze, so wie gegen andere Körper, ganz wie gewöhnliches Roheisen. KARSTEN. Wie es scheint, nehmen 4 At. Eisen mit überschüssiger Kohle heftig geglüht oder geschmolzen, höchstens 1 At. Kohlenstoff auf.

			FARADAY u. STODART.
4 Fe	108	94,73	94,36
C	6	5,27	5,64
Fe^4C	114	100,00	100,00

e. Fe^2C^3. — Beim Glühen von Berlinerblau in verschlossenen Gefäfsen bleibt ein schwarzes Pulver, welches, wenn es noch etwas warm ist, sich an der Luft entzündet und zu Kohlensäure und zu Eisenoxyd verbrennt. PROUST, ITTNER, BERZELIUS. ROBIQUET sieht den Rückstand für ein blofses Gemenge an, da er magnetisch ist, mit Wasser rostet, und sein Eisen der Salz- oder Schwefel-Säure leicht unter Wasserstoffgasentwicklung mittheilt.

f. FeC^2. — Das Einfach-Cyaneisen oder Einfach-Cyaneisenammonium lässt, bei abgehaltener Luft erhitzt, Zweifach-Kohlenstoffeisen, welches beim stärkeren Erhitzen in Stickgas, ohne alle chemische Veränderung, ein Erglimmen zeigt. Es ist ein lockeres schwarzes Pulver, welches an der Luft bei geringer Erhitzung wie Zunder zu Eisenoxyd von gleichem Gewichte verbrennt. BERZELIUS.

g. FeC^3? — Bleibt zum Theil neben Graphit bei der Einwirkung von verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, von Seewasser u. s. w. auf ungehärteten

Stahl und graues Gusseisen zurück, als eine graphitähnliche, aber magnetische, sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung oxydirende, durch längere Einwirkung der Säuren in Moder übergehende Masse, welche beim Verbrennen 82 bis 94 Proc. Eisenoxyd liefert. KARSTEN. Vergl. (III, 187, 188, 192, 198). — BERTHIER (*Jahresber.* 14, 130) erhielt eine ähnliche Masse bei der Behandlung von Gussstahl mit weniger wässrigem Brom oder Iod, als zur völligen Lösung des Eisens nöthig war, von der Form des Eisens, zwischen den Fingern zerdrückbar, und magnetisch; welche durch überschüssiges Brom- oder Iod-Wasser nicht eher zersetzt wurde, als bis alles freie Eisen gelöst war, und welche 81,7 Proc. Eisen auf 18,3 Kohlenstoff hielt, wonach sie FeC wäre.

B. *Kohlensaures Eisenoxydul.* — a. *Einfach.* — Das trockne Salz kommt vor als *Eisenspath*, *Spatheisenstein*, *Stahlstein*, *Sphärosiderit* und als *Junckerit*. Der Eisenspath ist mit dem Kalkspath [207] isomorph. Stumpfes Rhomboeder, *Fig.* 141, 143, 145. $r^1 : r^3 = 72° 58'$; $r^3 : r^5 = 107° 2'$; spaltbar nach r. HAUY. Spec. Gew. 3,829 MOHS, 3,872 NEUMANN. Härter als Kalkspath; weifs durchscheinend. Häufig ist im Eisenspath ein grofser Theil des kohlensauren Eisenoxyduls durch die isomorphen kohlensauren Salze des Kalks, der Bittererde und des Manganoxyduls vertreten. — Der Junckerit erscheint in gelbgrauen rectangulären Oktaedern, *Fig.* 47, spaltbar senkrecht auf die Axe und nach den 2 Diagonalen (unter Winkeln von 108° 26' und 71° 34'), von 3,815 spec. Gew., härter als Kalkspath. Er zeigt also gegen den Eisenspath dieselbe Dimorphie, wie der Aragonit gegen den Kalkspath. DUFRÉNOY (*Ann. Chim. Phys.* 56, 198; auch *J. pr. Chem.* 3, 261). Nach BREITHAUPT (*Pogg.* 58, 278) dagegen hat der Junckerit die Form des Eisenspaths, und das sogenannte Oktaeder desselben entspringt aus der Entscheitelung eines spitzen Rhomboeders, *Fig.* 153.

Der Eisenspath lässt beim Glühen unter Entwicklung von 4 Maafs kohlensaurem Gas und 1 M. Kohlenoxydgas schwarzes, magnetisches Eisenoxydoxydul. $5(FeO,CO^2) = 3 FeO,Fe^2O^3 + 4 CO^2 + CO$. DÖBEREINER (*Schw.* 28, 43). Auch nach FUCHS (*J. pr. Chem.* 17, 168) hält der beim Glühen des Eisenspaths bleibende Rückstand viel mehr Oxydul und weniger Oxyd, als das Magneteisen. [Nach GLASSON (*Ann. Pharm.* 62, 89) gibt Eisenspath beim Glühen bei abgeschlossener Luft 5 Maafs Kohlensäure auf 1 Maafs Kohlenoxyd; der Rückstand besteht aus $4FeO,Fe^2O^3$. W.] Auch Kalihydrat verwandelt, jedoch nur bei stärkerem Erhitzen, den Eisenspath unter Entziehung von Kohlensäure und Entwicklung von Kohlenoxydgas in Oxydoxydul. DÖBEREINER. An der feuchten Luft verwandelt sich der Eisenspath nur sehr langsam in Eisenoxydhydrat. In einem Strom von Chlorgas erhitzt, liefert er sublimirtes Anderthalb-Chloreisen, und zurückbleibendes Eisenoxyd, welchem bei zu wenig Chlor Einfach-Chloreisen beigemengt bleibt. [$6(FeO,CO^2) + 3Cl = 2(Fe^2O^3) + Fe^2Cl^3 + 6CO^2$.] WÖHLER (*Ann. Pharm.* 29, 253). — Salzsäure löst den Eisenspath nur langsam unter Kohlensäureentwicklung. Er löst sich nicht in wässrigem salz- oder salpeter-sauren Ammoniak. BREITT.

FeO	35	61,404
CO^2	22	38,596
FeO,CO^2	57	100,000

Das *gewässerte Salz* fällt beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Kali oder Natron in dicken weifsen Flocken nieder, die sich an der Luft unter Anziehung von Sauerstoff und Entwicklung der Kohlensäure erst schmutzig-grün färben, dann in gelbbraunes Eisenoxydhydrat übergehen.

Es hält schwer, diesen Niederschlag (für medicinische Zwecke) zu waschen und zu trocknen, ohne dass er die gedachte Veränderung in bedeutendem Maafse erleidet. — Es ist völlig oxydfreier Eisenvitriol nöthig, z. B. nach BONSDORFFS Verfahren dargestellter, welcher, so wie das einfach- oder zweifach-kohlensaure Natron oder Kali, in ausgekochtem Wasser gelöst wird. (Zweifach-kohlensaures

Alkali gibt einen dichtern, pulvrigern Niederschlag. G. SCHMIDT.) Die Fällung wird, bei möglichst abgehaltener Luft, unter Anwendung überschüssigen kohlensauren Alkali's, meistens in der Kälte vorgenommen. Doch empfehlen WILKENS und WITTSTEIN Fällen in der Siedhitze und 1/4stündiges Kochen, wodurch der flockige Niederschlag zu einem Pulver zusammengeht, welches leichter zu waschen ist. Hält jedoch die Flüssigkeit viel überschüssiges kohlensaures Natron, so wird der Niederschlag beim [208] Kochen grauschwarz. GEIGER. Das Waschen mit ausgekochtem Wasser wird entweder im Spitzbeutel vorgenommen, unter fleifsigem Rütteln und Auspressen, und zuletzt Pressen zwischen Backsteinen, BOLLE; oder nach SCHINDLERS Methode in einer Flasche mit abgesprengtem Boden, mit Leinwand zugebunden, in deren Oeffnung sich ein langes, mit ausgekochtem Wasser voll zu haltendes Rohr befindet, wie bei der Real'schen Presse, WILKENS; oder man wäscht in einer völlig mit der Flüssigkeit gefüllten, verschlossenen Flasche durch Decanthiren unter wiederholter Anfüllung derselben mit ausgekochtem Wasser. — Der gut ausgewaschene Niederschlag wird entweder rasch in einen Beutel von Fliefspapier gethan, mit diesem in eine feuchte Blase fest eingebunden und zwischen 50 und 70° getrocknet, WILKENS; oder ohne Papier in eine Blase gebunden, DAUM. Oder man übergiefst den durch Decanthiren gewaschenen Niederschlag, statt mit Wasser, mit Weingeist, schüttelt, decanthirt, und bringt die feuchte Masse in eine tubulirte Retorte, welche bereits mit einer Vorlage fest verbunden ist, die durch Anzünden von etwas Weingeist möglichst luftleer gemacht ist. Nach Verschliefsung des Tubus geht der Weingeist bei gelindem Erwärmen über und der Rückstand wird trocken. Bei zu starkem Erhitzen entwickelt sich Kohlensäure. FÖLIX. Oder man nimmt das Austrocknen des feuchten Niederschlags, der in einer Retorte mit Aether überschüttet ist, in einem mit Aetherdampf gefüllten Destillirapparat (III, 172) unter mäfsigem Erwärmen vor, und lässt hierauf noch trocknes kohlensaures Gas durchströmen, wodurch das Präparat etwas haltbarer an der Luft wird. G. SCHMIDT.

Das gelungene Präparat ist ein grünweifses oder dunkelgrünes, ziemlich schweres, feines, geschmackloses Pulver, 24 bis 30 Proc. Kohlensäure haltend. Bei abgehaltener Luft geglüht, liefert es Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und lässt magnetisches Eisenoxydoxydul, welches nach dem Erkalten in verschlossenen Gefäfsen sich an der Luft entzündet. — Völlig trocken wird es an der Luft erst in einigen Tagen, unter langsamer Kohlensäureentwicklung, völlig zu Oxyd. Nicht gut getrocknet, oxydirt es sich an der Luft schnell unter starker Wärmeentwicklung und Ausstofsen von Wasserdampf. — Aber im feuchten Zustande mit Zucker gemengt, wird es durch die Umhüllung mit Syrup haltbar. KLAUER. Mit Salzsäure entwickelt es heftig Kohlensäure. Vergl. J. A. BUCHNER DAUM, L. A. BUCHNER, WITTSTEIN, F. W. SCHMID (*Repert.* 16, 235; 41, 279 u. 285; 61, 210; 67, 270); BOLLE (*Berl. Jahrb.* 33, 1, 124); FÖLIX (*Br. Arch.* 38, 149); WILKENS, KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 86; 19, 129); VALLET (*J. Pharm.* 24, 289).

b. *Saures, wässriges.* — Durch Auflösen des einfach-sauren Salzes oder des metallischen Eisens, welches dabei Wasserstoffgas entwickelt, in wässriger Kohlensäure bei abgehaltener Luft. Die farblose, schwach eisenhaft schmeckende Lösung zersetzt sich schon bei geringem Luftzutritt unter Fällung von Eisenoxydhydrat; sie wird durch Hydrothion schwarz gefällt, und nach PFAFF durch Galläpfeltinctur purpurn gefärbt. Nach VAUQUELIN (*J. Pharm.* 13, 266) gibt Hydrothion mit der Lösung erst an der Luft, nach einigen Stunden den schwarzen Niederschlag, im Verhältniss, als die Kohlensäure entweicht. — Soll sich Stahlwasser in Krügen halten, so fülle man sie zuerst mit kohlensaurem Gas, dann unter dem Wasserspiegel mit dem Stahlwasser und verkorke sie unter Wasser. Minder geeignet zur Erhaltung des Wassers sind Eisendraht oder 4 Gran Zucker; in gezuckertem Stahlwasser kann sich nach 1 Jahr Hydrothion und Schwefeleisen erzeugen. BISCHOF (*Schw.* 57, 26; *J. pr. Chem.* 1, 341).

C. *Kohlensaures Eisenoxyd?* — Der aus einem Eisenoxydulsalz durch kohlensaures Alkali erhaltene Niederschlag, gut gewaschen, und [209] 1/4 Jahr lang in dünnen Schichten der feuchten Kellerluft dargeboten, hält 71,4 Proc.

Eisenoxyd (ganz frei von Oxydul), 8,3 Kohlensäure und 20,0 Wasser. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 326; auch *J. Pharm.* 16, 524). — Das aus salpetersaurem Eisenoxyd durch kohlensaures Kali Gefällte ist, nach hinlänglichem Auswaschen mit kaltem Wasser, Oxydhydrat, ganz frei von Kohlensäure. GM.

Eisen und Boron.

Nach ARFVEDSONS Versuchen scheint kein *Boroneisen* zu existiren. Vergl. (I, 552). Das von LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 3, 535) durch Glühen von boraxsaurem Eisenoxyd in einem Strom Wasserstoffgas erhaltene Boroneisen war vielleicht blofs ein Gemenge von Eisen und Boraxsäure. GM.

A. *Boraxsaures Eisenoxydul.* — Borax schlägt aus aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul ein blassgelbes Pulver nieder; welches vor dem Löthrohre zu einer Glaskugel schmilzt, SCHEELE, und dem sich durch Wasser viel Säure entziehen lässt. Der Niederschlag ist graugrün und verliert beim Auswaschen alle Säure. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 21).

B. *Boraxsaures Eisenoxyd.* — Gelbliches, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen bräunt und dann zu einem Glase schmilzt. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Eisen und Phosphor.

A. *Phosphor-Eisen.* — a. *Viertel.* — Von BERGMAN (*Opusc.* 3, 109) und MEYER im kaltbrüchigen Eisen gefunden, und als ein eignes Metall, *Siderum*, *Hydrosiderum*, *Wassereisen* angesehen; später von MEYER, KLAPROTH und SCHEELE als Phosphoreisen erkannt. — 1. Man leitet Phosphordampf über glühende Eisenfeile, oder wirft Phosphorstücke auf glühende Eisenfeile. HATCHETT. — 2. Man glüht Eisenfeile mit gleichviel Phosphorglas und mit oder ohne $^1/_{16}$ Kohlenstaub. PELLETIER. Oder 8 Th. Eisenfeile, 10 Beinasche, 5 feinen Quarzsand und 1 Kohlenpulver, bei einer zur Schmelzung des kieselsauren Kalks hinreichenden Hitze. WÖHLER. — 3. Man glüht phosphorsaures Eisenoxydul mit $^1/_4$ Kienrufs. Bei mehr Kienrufs erhält man ein Gemenge aus Phosphor- und (durch Salzsäure hinwegzunehmendem) Kohlenstoff-Eisen; immer jedoch verdampft hierbei die Hälfte des Phosphors. BERZELIUS.

Dunkelstahlgrau, H. DAVY; weifs, auf dem Bruche streifig, HATCHETT. Pulverisirbar, von 6,7 spec. Gewicht. Ist nach HATCHETT magnetisch und lässt sich polarisch machen. Nicht magnetisch; hart und politurfähig; spröde, von körnigem Bruche, krystallisirt nach dem Schmelzen zuweilen in Säulen; schmilzt viel leichter als Roheisen. BERZELIUS.

			BERZELIUS (3).	PELLETIER (2).
4Fe	108	77,47	76,805	80
P	31,4	22,53	23,195	20
Fe^4P	139,4	100,00	100,000	100

Bedeckt sich, vor dem Löthrohr geschmolzen, langsam mit einer schwarzen Schlacke von phosphorsaurem Eisen, [210] und verliert auch in der äufsern Flamme nur langsam seinen Phosphor. Wird nicht angegriffen von kalter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure; löst sich in erhitzter concentrirter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure nur langsam auf; erstere Lösung lässt beim Abdampfen von 4 Th. Phosphoreisen 6,5 phosphorsaures Eisenoxyd. BERZELIUS.

[b. *Halb.* — Man erhitzt fein vertheiltes Eisen in Phosphordampf. Die Verbindung tritt schon bei anfangender Rothglühhitze unter Feuererscheinung ein. SCHRÖTTER (*Sitzungsber. d. k. Akad. zu Wien.* 1849. 301).

		Berechnung.	
2Fe	56	63,83	63,65
P	32	36,17	36,35
Fe^2P	88	100,00	100,00

c. *Zweidrittel.* — Man zersetzt gelinde erhitzten Schwefelkies durch darüber geleitetes Phosphorwasserstoffgas. $3\,FeS^2 + 2\,PH^3 = Fe^3P^2 + 6\,HS$. — Die pulvrige Verbindung gibt vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen. Sie löst sich in Salpeter- und in Salpetersalz-Säure, nicht in, selbst concentrirter, Salzsäure. H. ROSE (*Pogg.* 24, 333).

			H. ROSE.
3 Fe	81	56,33	56,87 bis 54,92
2 P	62,8	43,67	43,13 „ 45,08
Fe^3P^2	143,8	100,00	100,00 „ 100,00

B. *Unterphosphorigsaures Eisenoxydul.* — Das Eisen löst sich in wässriger unterphosphoriger Säure bei abgehaltener Luft unter Wasserstoffgasentwicklung; die Lösung, im Vacuum verdunstet, liefert eine hellgrüne Krystallmasse, welche sich beim Erhitzen in der Retorte wie das Zinksalz verhält. H. ROSE (*Pogg.* 12, 294).

C. *Unterphosphorigsaures Eisenoxyd.* — Das Eisenoxydhydrat löst sich in der kalten Säure sparsam, aber ohne Reduction zu Oxydul, und bildet ein schwer in freier Säure lösliches weifses Salz, welches beim Erhitzen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Beim Kochen des Oxydhydrats mit der Säure erhält man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Eisenoxydul, während phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt. H. ROSE.

D. *Phosphorigsaures Eisenoxydul.* — Man fällt bei abgehaltener Luft Eisenvitriol durch in Wasser gelösten und mit Ammoniak neutralisirten Dreifach-Chlorphosphor, wäscht den weifsen, sich etwas grünlich färbenden Niederschlag schnell mit kochendem Wasser, und trocknet ihn im Vacuum. Die Oberfläche oxydirt sich hierbei zu braunrothem basisch-phosphorsauren Eisenoxyd. Das Filtrat setzt beim Aufbewahren in einem verschlossenen Gefäfse noch etwas Salz ab, und trübt sich dann noch schwach beim Kochen. — Das getrocknete Salz entwickelt beim Glühen in der Retorte unter Feuererscheinung reines Wasserstoffgas, und lässt halb-phosphorsaures Eisenoxydul. Der Rückstand enthält, aufser 0,12 Proc. von nicht in Salzsäure löslicher schwarzer Phosphorsubstanz, 53,65 Eisenoxydul und 46,35 Phosphorsäure. H. ROSE (*Pogg.* 9, 35).

E. *Phosphorigsaures Eisenoxyd.* — Der mit Wasser und Ammoniak versetzte Dreifach-Chlorphosphor gibt mit schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak einen weifsen, im Ueberschusse des Eisensalzes löslichen Niederschlag, welcher kalt gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Die vom [211] Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzt bei längerem Stehen noch viel Salz mit weifser Farbe ab. — Das weifse Salz zersetzt sich beim Glühen in der Retorte unter Erglimmen in Wasserstoffgas, welches zwar Phosphor hält und daher Silberlösung fällt, sich

aber nicht an der Luft entzündet, und lässt einen weifsen Rückstand mit schwarzen Puncten. Diese rühren von 0,9 Proc. schwarzer Phosphorsubstanz her; die salzsaure Lösung des Rückstandes liefert 52,46 Proc. des Rückstandes an Eisenoxyd, doch ist dieses im Rückstand zum Theil als Oxydul vorhanden. H. ROSE.

F. *Phosphorsaures Eisenoxydul.* — a. *Drittel.* — Findet sich gewässert als *späthiges Eisenblau* oder *Vivianit.* — X-System 2- u. 1-gliedrig. *Fig.* 81, 82, u. a. Gestalten. u' : u = 111° 6'; i : m = 125° 18'. Von 2,6 spec. Gew.; weicher als Kalkspath. Indigblau, von hellblauem Pulver, durchsichtig, perlglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr sehr leicht unter Aufblähen und Wasserverlust zu einer grauen, glänzenden, magnetischen Kugel, unter blaugrüner Färbung der Flamme. Wird durch kochendes Kali, welches Phosphorsäure entzieht, schwarz. Löst sich leicht in Salz- oder Salpeter-Säure.

Auch das *erdige Eisenblau* oder *Blaueisenerde* scheint hierher zu gehören; da sie frisch gegraben oft weifs erscheint, und sich erst an der Luft bläut, so scheint die Beimischung von etwas phosphorsaurem Eisenoxyd zur blauen Färbung nöthig zu sein.

	$3FeO,cPO^5 + 8Aq$		a	b	c	d	e	f	g
3FeO	105	42,27	41,23	41,0	45	42,65	48,79	42	43,0
PO^5	71,4	28,75	31,18	26,4	21	24,00	. .	28	23,1
8HO	72	28,98	27,48	31,0	34	25,00	26,26	26	32,4
					Sand	7,90	Moder	4	
							Al^2O^3 0,6; Mn^2O^3 0,3;		0,9
	248,4	100,00	99,89	98,4	100	99,55		100	99,4

a. *Vivianit* von St. Agnes in Cornwall nach STROMEYER. — b. von Bodenmais, nach A. VOGEL. — c. von Isle de France, nach FOURCROY u. LAUGIER. — d. von den Mullica-Hills, New Yersey (sogen. *Mullicit*) nach THOMSON. — e. von Kertsch in der Krimm, nach SEGETH. — f. *Blaueisenerde* vom Hagenbruche bei Braunschweig, nach WIEGEMANN. — g. Blaueisenerde von Alleyras, nach BERTHIER.

Ein Stadtgraben war seit Jahrhunderten mit Schutt, von Knochen, Holz, Gneis u. s. w. gefüllt. An den kohligen Holzstücken, so wie an den Glimmerblättchen des Gneises, sofern sie Eisen halten, nicht an den übrigen Gemengtheilen des Gneises, zeigen sich weifse Krystalle von phosphorsaurem Eisenoxydul, sich an der Luft bläuend. Eisenplatten bedecken sich unter wässrigem phosphorsauren Ammoniak mit weifsem krystallischen phosphorsauren Eisenoxydul. Hält der Schenkel a der Schenkelröhre, *App.* 4, die Lösung von Kupfervitriol nebst einem Kupferstab, und der Schenkel b die Lösung von phosphorsaurem Natron nebst einem Eisenstab, sind die 2 Flüssigkeiten bei h durch feuchten Thon getrennt, und wird das Eisen mit dem Kupfer in Verbindung gesetzt, so bilden sich am Eisen weifse Krystallwarzen, die an der Luft sogleich schön blau werden. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 54, 149).

⌈Eiserne Nägel, die in einem Straufsenmagen gefunden und theilweise in schwarze thierische Materie eingeschlossen waren, bedeckten sich nach mehrtägiger Einwirkung der Luft mit blauen Flecken, welche auf der Bildung von drittel-phosphorsaurem Eisenoxydul (Vivianit) beruhten. SCHLOSSBERGER (*Ann. Pharm.* 62, 382). — HAIDINGER beschreibt das Vorkommen von krystallisirtem Vivianit in einem Röhrenknochen aus dem Skelett eines verunglückten Bergmanns, welches in einem alten Baue von Tarnowitz gefunden wurde (*J. pr. Chem.* 44, 81). W.⌉

⌈Drittel-phosphorsaures Eisenoxydul mit Fluoreisen bildet den *Eisenapatit.* $= 3FeO,PO^5 + FeF$.

		Berechnung.		RAMMELSBERG.	
FeO	4	14,0	63,62	41,42	= 64,91 FeO
MnO	.	.	.	23,25	
PO^5	1	71,4	31,55	30,33	
F	1	18,7	8,26	6,00	
		104,1	103,53	101,00	

RAMMELSBERG. (4. *Suppl.* 247). L.⌉

b. *Halb?* — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron schlägt die Eisenoxydulsalze weifs nieder. Der Niederschlag färbt sich an der Luft schmutzig blaugrün. Er schmilzt leicht vor dem Löthrohr, und gesteht beim Erkalten krystallisch; er lässt sich auf der Kohle blofs bei Zusatz von kohlensaurem Natron zu Phosphoreisen reduciren. Berzelius. Er tritt an Alkalien die meiste Phosphorsäure ab. Er löst sich nicht in Wasser und Ammoniaksalzen, aber in wässrigen Säuren [212] und in Ammoniak. Die Lösung in Ammoniak ist schmutzig-gelb, und gibt an der Luft eine erst grünliche, dann bräunliche Trübung. Wittstein.

c. *Saures.* — Wässrige Phosphorsäure löst das Eisen, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu einem sauren Salze auf, bis sich später das neutralere Salz als eine grauweifse Materie absetzt. Scheele. Die Lösung gibt mit Ammoniak einen grünlichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak wieder löst. A. Vogel.

⌈G. *Pyrophosphorsaures Eisenoxydul.* — Beim Mischen eines Eisenoxydulsalzes mit pyrophosphorsaurem Natron entsteht ein weifser amorpher Niederschlag, der an der Luft sogleich grün und darauf braun wird. Schwarzenberg (*Ann. Pharm.* 65, 153). W.⌉

H. *Phosphorsaures Eisenoxyd.* — a. *Ueberbasisches.* — Bleibt beim Kochen des anderthalb-sauren Salzes mit Kalilauge als ein rothbraunes, etwas schmelzbares Pulver. Fourcroy u. Vauquelin.

***Raseneisenstein**, **Sumpferz**, **Wiesenerz** oder **Limonit**.* Braun, von muschligem Bruche, vor dem Löthrohr an den Kanten schmelzbar. Ein Gemenge von halb?-phosphorsaurem Eisenoxyd, Kieselsaurem Eisenoxyd, Modereisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Quarzsand u. s. w. nach wechselnden Verhältnissen. Die Menge der Phosphorsäure darin beträgt 1,8 bis 11 Procent.

b. *Halb.* — *α.* Erz vom Dpt. de la haute Vienne. Braune, strahlig vereinigte Nadeln, von olivengrünem Pulver, vor dem Löthrohr zu einem undurchsichtigen schwarzen Glase schmelzbar. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 30, 202). Dessgl. Grüneisenstein. Karsten (Dessen *Archiv* 15, 243).

			Vauquelin.	Karsten.
$2 Fe^2O^3$	156	61,32	56,20	63,45
MnO	. .	. .	6,76	
PO^5	71,4	28,07	27,84	27,72
3 HO	27	10,61	9,20	8,56
$2Fe^2O^3,PO^5 + 3 Aq$	254,4	100,00	100,00	99,73

⌈Nach Schnabel enthält der Grüneisenstein einen Theil des Eisens als Oxydul und ist $4FeO,PO^5+5(2FeO,PO^5)+14HO$.

	Berechnung.			Schnabel.
Fe^2O^3	10	780	53,41	53,66
FeO	4	140	9,62	9,97
PO^5	6	428,4	28,57	28,39
HO	14	126	8,40	8,97
		1474,4	100,00	100,99

Rammelsberg vermuthet, dass das Mineral ursprünglich $2(4FeO,PO^5)+5HO$ gewesen ist. (*Suppl.* 4, 88). L.⌉

β. Erz von Berneau im Lüttichschen. Nierenförmig, von muschligem fettglänzenden Bruche, von 1,85 spec. Gew., schwarzbraun, rothbraun oder gelbbraun, von braungelbem Pulver; an dünnen Kanten durchscheinend. Verknistert vor dem Löthrohr und gibt eine graue magnetische Kugel. Zerfällt im Wasser; löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. Delvaux (*Bull. de l'Acad. de Bruxelles*

1838, 147), DUMONT (*Pogg.* 47, 496). Bei den Analysen ist die Beimengung von 10 bis 11 Proc. kohlensaurem Kalk und 0,5 bis 3,6 Kieselerde abgezogen.

	Ungefähre Berechnung.		DELVAUX.	DUMONT. Schwarzbraun.	DUMONT. Rothbraun.
$2Fe^2O^3$	156	38,29	40,44	36,62	34,19
PO^5	71,4	17,53	18,20	16,57	16,04
20HO	180	44,18	41,13	46,81	49,77
$2Fe^2O^3,PO^5 + 20Aq$	407,4	100,00	99,77	100,00	100,00

Der *Beraunit*, in undeutlichen rhombischen Säulen krystallisirt, von 2,878 spec. Gew., hyacinthroth, durchscheinend, perlglänzend, vor dem Löthrohr leicht schmelzbar und sich in Salzsäure leicht lösend, bis auf eine Spur Kieselerde, hält neben phosphorsaurem Eisenoxyd (frei von Oxydul) ziemlich viel Wasser. BREITHAUPT u. PLATTNER (*J. pr. Chem.* 20, 66).

Ueber *Karphosiderit* s. BREITHAUPT (*Schw.* 50, 314).

Der *Melanchlor* von Rabenstein, von 3,38 spec. Gew., leicht vor dem Löthrohr zu einer schwarzen, schwach magnetischen Kugel schmelzend, leicht in warmer Salzsäure löslich, hält, neben Unreinigkeiten, ungefähr 3,87 Proc. Eisenoxydul, 38,9 Eisenoxyd und 25,5 bis 30,3 Phosphorsäure. FUCHS (*J. pr. Chem.* 17, 171).

c. *Anderthalb.* — Durch Fällen des Anderthalb-Chloreisens [213] mit gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron. $2Fe^2Cl^3 + 3(2NaO,cPO^5) = (2Fe^2O^3,3cPO^5) + 6NaCl$. Dieser Berechnung entspricht allerdings nicht A. VOGELS Analyse, welcher 37 Proc. Oxyd, 38 Säure und 24 Wasser darin fand. — Der weifse flockige Niederschlag behält seine Farbe beim Trocknen, färbt sich beim Glühen unter Wasserverlust gelb, und schmilzt dann zu einer grauen Kugel. BERGMAN (*Opusc.* 3, 118). Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle liefert er Phosphoreisen. BERZELIUS. Kalilauge färbt den Niederschlag sogleich rothbraun durch Entziehung der meisten Säure, ohne dabei Eisenoxyd zu lösen. Ammoniak verhält sich eben so, wenn kein überschüssiges phosphorsaures Natron vorhanden ist; in letzterem Falle aber löst es den Niederschlag, nach vorausgegangener Bräunung desselben, allmälig mit rothbrauner Farbe auf. Die ammoniakalische Lösung bleibt mit Einfach-Cyaneisenkalium klar, gibt aber bei Säurezusatz Berlinerblau. H. ROSE (*Pogg.* 43, 587). Das Salz lässt sich aus der ammoniakalischen Lösung nur durch Abdampfen scheiden. DÖBEREINER (*Schw.* 26, 271). — Auch kohlensaures Ammoniak löst den Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 27, 131). Unter kohlensaurem Natron färbt er sich langsam rothbraun, und löst sich theilweise in einem grofsen Ueberschusse der Flüssigkeit. H. ROSE. — Das Salz löst sich in 1500 Th. kochendem Wasser, leicht in verdünnten Säuren. BERGMAN. Es löst sich nicht in kalter Essigsäure und wässrigen Ammoniaksalzen. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 224). — Das frischgefällte Salz löst sich unter Reduction des Oxyds zu Oxydul langsam in erwärmter wässriger schwefliger Säure oder schwefligsaurem Ammoniak. BERTHIER.

d. *Zweifach?* — Die Lösung des Salzes c in wässriger Phosphorsäure, 1 Jahr lang in verschlossener Flasche hingestellt, liefert kleine, durchsichtige, glasglänzende, geschmacklose Würfel (durch zufälligen geringen Mangangehalt blass rosenroth gefärbt). Sie lassen beim Erhitzen unter Wasserverlust eine schmutzig-weifse undurchsichtige Masse, welche bei heftigem Rothglühen zu einer grauen Schlacke schmilzt. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber mit rothbrauner Farbe in Ammoniak, und sehr leicht, mit hellbrauner Farbe, in Salzsäure. WINCKLER (*Repert.* 38, 197).

	Ungefähre Berechnung.		Winckler.
Fe^2O^3	78	26,63	25,0
$2PO^5$	142,8	48,77	52,5
8HO	72	24,60	22,5
$Fe^2O^3,2PO^5 + 8 Aq$	292,8	100,00	100,0

[I. *Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.* — Man löst sublimirtes Anderthalb-Chloreisen in Wasser und fällt mit pyrophosphorsaurem Natron; die darüberstehende Flüssigkeit ist neutral. — Beinahe weifses, etwas gelbliches Pulver, das beim Erhitzen auf 100° gelber wird und nach dem Glühen wieder heller. Löst sich in Säuren und pyrophosphorsaurem Natron, wie auch in Ammoniak, in letzterem mit gelber Farbe. Unlöslich in Essigsäure, schwefliger Säure und Salmiak. Löst man es in Salzsäure ohne zu kochen und fällt mit Ammoniak, so löst es sich vollständig in überschüssigem Ammoniak. Mit kohlensaurem Ammoniak gibt es eine farblose Lösung; gewöhnliches phosphorsaures Natron wird mit gelber Farbe gelöst. — Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es unvollkommen zersetzt.

	Berechnung.		Schwarzenberg.
$2Fe^2O^3$	156	42,13	41,7
$3bPO^5$	214,2	57,87	58,3
$2Fe^2O^3,3bPO^5$	370,2	100,00	100,0

Bei 100° getrocknet verliert es beim Glühen 17,66 Wasser, entsprechend der Formel: $2Fe^2O^3,3bPO^5 + 9HO$.

Fällt man salzsäurehaltiges Anderthalb-Chloreisen mit pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man gewöhnlich-phosphorsaures Eisenoxyd, welches auf 1 At. Base 1 At. Säure enthält und in 100 Th. aus 51,66 Fe^2O^3 und 48,34 PO^5 besteht. Dieses Salz gibt beim Kochen mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron kein pyrophosphorsaures Natron, wie es mit dem vorhergehenden geschieht. Schwarzenberg (*Ann. Pharm.* 65, 153).

K. *Metaphosphorsaures Eisenoxyd.* — Man mischt Anderthalb-Chloreisen mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure, verdunstet zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Platintiegel auf 316°. — Weifses Pulver in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, aber löslich in starker Schwefelsäure. Enthält 26,35 Proc. Fe^2O^3, entsprechend der Formel: $Fe^2O^3,3PO^5$. Maddrell (*Ann. Pharm.* 61, 59). W.]

Eisen und Schwefel.

A. *Achtel-Schwefeleisen.* — Man leitet über glühendes halbschwefelsaures Eisenoxyd Wasserstoffgas; es bildet sich Wasser, schweflige Säure und viel Hydrothion, und es bleiben von 100 Th. des trocknen Salzes 59,52 Schwefeleisen. Schwarzgraues Pulver, von grauem metallischen [214] Striche; sehr retractorisch. Hält 27 Th. Eisen auf 2 Schwefel. Entwickelt mit verdünnten Säuren 7 Maafse Wasserstoffgas auf 1 Maafs Hydrothiongas. Arfvedson (*Pogg.* 1, 72).

B. *Halb-Schwefeleisen.* — 100 Th. wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul, in der Glühhitze durch Wasserstoffgas zersetzt, liefern zuerst schweflige Säure und Wasser, dann Hydrothion, und lassen 46,74 Halb-Schwefeleisen. — Dunkelgraues, zusammengebackenes Pulver, sehr retractorisch, hält 27 Th. Eisen auf 8 Schwefel. Wird in der Glühhitze durch darüber geleitetes Hydrothiongas in das dem Magnetkies

entsprechende Schwefeleisen verwandelt, wodurch 35 Th. desselben zu 45 werden. Löst sich in wässrigen Säuren, unter Entwicklung von 1 Maafs Wasserstoffgas auf 1 M. Hydrothiongas. ARFVEDSON. — Schmelzt man in einem Kohlentiegel ein Gemenge von 20 Th. Einfach-Schwefeleisen und 12 Eisendraht, so bilden sich 2 Schichten. Die untere ist Gusseisen, von beigemengtem Schwefeleisen 2,5 Proc. Schwefel haltend; die obere ist Einfach-Schwefeleisen, welchem etwas, oft mit den Augen zu bemerkendes, Gusseisen beigemengt ist. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 241). Vielleicht hinderte die Gegenwart des Kohlenstoffs die Bildung einer niedrern Schweflungsstufe; denn nach BERZELIUS löst das Einfach-Schwefeleisen in starker Hitze metallisches Eisen auf, eine niedrigere Schwefelverbindung erzeugend.

C. *Einfach-Schwefeleisen.* — Kommt in vielen Meteorsteinen in kleiner Menge vor; findet sich bisweilen aus Eisenvitriol haltenden Grubenwässern durch verwesende organische Körper reducirt, jedoch oft mit einer höhern Schweflungsstufe gemengt. BERZELIUS. Erhitzter Eisendraht verbrennt in Schwefeldampf mit lebhaftem Feuer (I, 665); ein Gemenge aus Eisenfeil und Schwefel zeigt beim Erhitzen lebhaftes Erglühen; Schwefel durchbohrt rothglühendes Stabeisen (nicht Gusseisen), woran er gehalten wird, durch Bildung des Schwefeleisens. EVAIN (*Ann. Chim. Phys.* 25, 106; auch *Schw.* 43, 330). — 1. Man glüht zerschnittenes Eisenblech in einem verschlossenen Tiegel gelinde mit nicht überschüssigem Schwefel, und bewirkt durch Biegen des Blechs das Abfallen des entstandenen Schwefeleisens. Das so erhaltene Schwefeleisen ist frei von überschüssigem Schwefel. Bei zu starkem Glühen schmilzt das Schwefeleisen mit dem übrigen Eisen zusammen; bei überschüssigem Schwefel bildet sich Magnetkies. BERZELIUS. — 2. Man glüht Eisenfeile mit $^2/_3$ Schwefel in einem bedeckten irdenen oder gusseisernen Tiegel. Entweder schichtet man die Eisenfeile über den Schwefel (I, 665, Mitte, a u. b), oder man mengt beides; in beiden Fällen wird der Tiegel im Windofen mit todten Kohlen umgeben und bedeckt, auf welche einige glühende gelegt werden; sobald alles glüht, schliefst man die Thür des Ofens. PROUST (*J. Phys.* 91, 271). — 3. Man hält an einen weifsglühenden Eisenstab Schwefel, und lässt das abfliefsende Schwefeleisen in Wasser tropfen; oder man taucht eine, wiederholt bis zum Weifsglühen zu erhitzende, Eisenstange in öfters zu erneuernden Schwefel, der sich in einem gusseisernen Tiegel befindet. GAHN. — 4. Man glüht ein feines Gemenge von Hammerschlag und Schwefel. — 5. Man glüht Schwefelkies [215] für sich oder mit etwas Eisenfeile. Bei den Methoden 2, 3, 4 und 5 kann sich die folgende, dem Magnetkies entsprechende Schwefelverbindung erzeugen, aber beim Erhitzen des Schwefeleisens bis zum Schmelzen bleibt nach BREDBERG Einfach-Schwefeleisen. — 6. Man glüht trocknes schwefelsaures Eisenoxydul in einem Kohlentiegel. Das Product hält jedoch nur 34 Proc. Schwefel, und daneben etwas Kohlenstoff. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 241). — 7. Man glüht 1 Th. Eisenfeile mit 1 Kohlenpulver und 4 schwefelsaurem Bleioxyd, wobei man zugleich Blei erhält. FISCHER (*N. Tr.* 6, 1, 298). — Gelb, metallglänzend, von gelblichem Pulver, retractorisch. — Das durch Schmelzen des Schwefelkieses erhaltene Einfach-Schwefeleisen ist weniger hart, als Zweifach-Schwefeleisen, und zerfällt an der Luft zu einem voluminosen Pulver, welches bei der Berührung mit feuchten Händen einen widrigen Geruch entwickelt. BREDBERG (*Pogg.* 17, 271). — Durch Glühen von Schwefelkies in einem Strom von Wasserstoffgas erhält man Einfach-Schwefeleisen als schwarzgraues, *nicht magnetisches* Pulver, in Salzsäure ohne Abscheidung von Schwefel löslich, und dabei reines Hydrothiongas entwickelnd. H. ROSE (*Pogg.* 5, 533). Auch das durch Glühen von Magnetkies in Wasserstoffgas erhaltene Einfach-Schwefeleisen ist nicht magnetisch. Gr. SCHAFFGOTSCH.

			Proust.	Berzelius.	Hatchett.	Bucholz u. Gehlen.	Vauquelin.
Fe	27	62,79	62,5	63	63 bis 63,5	63,4	78
S	16	37,21	37,5	37	37 „ 36,5	36,6	22
FeS	43	100,00	100,0	100	100 100,0	100,0	100

Das Einfach-Schwefeleisen verliert selbst in der Weifsglühhitze, bei abgehaltener Luft, keinen Schwefel, und auch beim Weifsglühen im Kohlentiegel nimmt es nach Berthier nur langsam an Gewicht ab. Auch beim Glühen mit Wasserstoffgas verliert es keinen Schwefel. H. Rose. — An der Luft gelinde erhitzt, verwandelt es sich zum Theil in schwefelsaures Eisenoxydul, während bei stärkerem Erhitzen schweflige Säure entweicht und Eisenoxyd bleibt. — Entwickelt mit Salpetersäure Salpetergas, unter Bildung von Eisenoxyd und Schwefelsäure und Abscheidung von Schwefel. — Löst sich in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, unter Entwicklung von reinem, völlig durch Kali verschluckbaren Hydrothiongas und ohne Abscheidung von Schwefel. Berzelius. — Wasserdampf, über das glühende Schwefeleisen geleitet, verwandelt es unter Entwicklung von viel Wasserstoff- und Hydrothion-Gas in eine schwarze, zum Theil magnetische Masse. Das Wasser bildet mit dem Schwefeleisen Hydrothion und Eisenoxydul, welches dann durch weitere Wasserzersetzung Wasserstoffgas und Eisenoxydoxydul bildet; doch ist selbst nach 3stündigem Glühen nicht aller Schwefel entwickelt. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 62, 379). Chlorgas zersetzt nicht das kalte, aber leicht das erwärmte Schwefeleisen in Chlorschwefel und sich sublimirendes Anderthalb-Chloreisen. H. Rose (*Pogg.* 42, 540). — Das Schwefeleisen schmilzt mit der ein- bis zweifachen Menge von kohlensaurem Natron oder Kali bei schwacher Glühhitze zu einer schwarzen, krystallischen, sehr magnetischen Masse, aus welcher Wasser Schwefel-Natrium oder -Kalium mit einer [216] Spur Schwefelsäure zieht. Wahrscheinlich entsteht, unter Abscheidung von Eisenoxydul, eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen. 43 Th. (1 At.) Schwefeleisen, mit 53 Th. (1 At.) trocknem kohlensauren Natron im Kohlentiegel weifsgeglüht, liefern 21 Th. Gusseisen und eine schwarze blättrige Schlacke. Eben so verhalten sich Baryt und Kalk, nur hindert die Dickflüssigkeit der Schlacke die Vereinigung des Eisens. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 31, 170). — Beim Schmelzen mit der 30fachen Menge Bleioxyd entsteht, unter Entwicklung allen Schwefels in Gestalt schwefliger Säure und Abscheidung metallischen Blei's, ein geschmolzenes Gemisch von Eisenoxydul und Bleioxyd. 1 Th. Schwefeleisen mit 5 Glätte kommt unter Kochen und Rauchen in teigigen Fluss, und gesteht beim Erkalten zu einer metallisch grauen, homogenen, sehr magnetischen Schlacke, Schwefeleisen und Schwefelblei haltend. — Bei 10 Th. Bleiglätte wird das Gemisch unter starkem Aufblähen sehr flüssig und liefert 3,6 Th. Blei nebst einer metallisch schwarzen, magnetischen Schlacke. — Bei 25 Th. Glätte erhält man 6,7 Th. Blei und eine dichte, glasige, rothe, durchsichtige Schlacke. — Bei 30 Th. Blei scheiden sich 7 Th. ziemlich reines Blei ab; und die Schlacke, vom Ansehen der vorigen, hält kein Schwefelmetall mehr. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 253).

Gewässertes Einfach-Schwefeleisen oder *Hydrothion-Eisenoxydul*. — 1. Hydrothion-Alkalien bilden mit Eisenoxydulsalzen einen schwarzen, flockigen Niederschlag. — 2. 27 Th. Eisenfeile, mit 16 Schwefelpulver und mit Wasser zu einem Brei gemacht, werden bei abgehaltener Luft, unter starker Wärmeentwicklung, zu einer schwar-

zen Masse; in der Wärme schneller. — 3. Eisenfeile entwickelt mit Hydrothionwasser fast schwefelfreies Wasserstoffgas und färbt sich schwarz; ein Theil des erzeugten Hydrothion-Eisenoxyduls löst sich im Wasser auf. VAUQUELIN. — Die schwarze Verbindung oxydirt sich rasch an der Luft zu Wasser, Eisenoxyd und Schwefel oder Schwefelsäure, und zwar, selbst wenn sie erst nach mehreren Wochen an die Luft gebracht wird, unter einer Wärmeentwicklung, die bei grofsen Massen bis zur Entzündung steigt. *Künstliche Vulkane von Lemery* durch Vergraben eines breiartigen Gemenges von mehreren Pfunden Eisenfeile mit $^1/_2$ bis $^2/_3$ Schwefelblumen und mit Wasser unter die Erde. Sie fällt aus den Salzen des Kadmiums, Blei's, Kupfers und Silbers Schwefelmetall. ANTHON. — Sie löst sich viel rascher, als das trockne Schwefeleisen, unter stürmischer Hydrothionentwicklung, in verdünnten Säuren. — Sie löst sich in geringer Menge in Wasser (besonders in heifsem, BERZELIUS) mit dunkelgrüner Farbe und Tintengeschmack. VAUQUELIN (*Scher. J.* 6, 63; auch *Gilb.* 9, 42). Hydrothion und Hydrothion-Ammoniak im Wasser hindern die Lösung, oder das bereits in reinem Wasser gelöste setzt sich beim Zufügen von Hydrothion-Ammoniak und Erwärmen ab. BERZELIUS. Nach späteren Untersuchungen von VAUQUELIN (*J. Pharm.* 13, 266) erhält man bei 24stündigem Hinstellen von Eisenfeile mit Hydrothionwasser im verschlossenen Gefäfse und Filtriren eine farblose, sich an der Luft schnell schwärzende Lösung. Nach O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 118) bleibt auch beim Fällen [217] von Eisenvitriol mit überschüssigem wässrigen Schwefelcalcium ein wenig Eisen in der Flüssigkeit.

Der schwarze Koth in der Tiefe der Gossen hält gewässertes Schwefeleisen, wohl durch Verfaulen organischer Stoffe in Berührung mit dem Eisenoxyd erdiger Stoffe erzeugt, und verdankt demselben die schwarze Farbe und den besondern Geruch. Er verliert daher an der Luft Farbe und Geruch, und gleicht dann gewöhnlicher Ackererde; mit Salzsäure entwickelt er reichlich Hydrothion; an kochendes Kali tritt er, neben organischer Materie, Hydrothion ab. Auch die schwarze Färbung des Schlammes in Abtritten, Gräben, Teichen und Morästen und des Sandes zwischen dem Pflaster [auch der Faeces nach dem Gebrauch von Eisenmitteln] ist von gewässertem Schwefeleisen abzuleiten. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 50, 213).

D. *Achtsiebentel-Schwefel-Eisen.* — Findet sich natürlich als *Magnetkies.* Dieser ist nach *Fig.* 132, 135, 136, 137, 138 u. a. zum 6gliedrigen System gehörenden Gestalten krystallisirt; p : r (*Fig.* 132) = 102° 13′; p : r (*Fig.* 136) = 105°; spaltbar nach p. Härter, als Kalkspath; von 4,5 bis 4,7 spec. Gew.; spröde; von muschligem Bruche; speisgelb ins Tombackbraune; von grauschwarzem Pulver; retractorisch, und oft auch attractorisch. — Verliert nach BERZELIUS beim Glühen, bei abgehaltener Luft, keinen Schwefel. — Schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr zu einer grauschwarzen, sehr magnetischen Kugel. Verwandelt sich, im feingepulverten Zustande geröstet, in reines Eisenoxyd. Verliert beim Glühen in einem Strom Wasserstoffgas so viel Schwefel, dass Einfach-Schwefeleisen bleibt. [Dasselbe fand PLATTNER, *Pogg.* 47, 369). Tritt auch an kochende Kalilauge den überschüssigen Schwefel ab, während eine dem gewässerten Einfach-Schwefeleisen ähnliche Masse bleibt. Graf SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 50, 533). Verliert beim Weifsglühen im Kohlentiegel nur langsam an Gewicht. Zeigt dieselben Zersetzungen, wie das Einfach-Schwefeleisen, nur dass sich beim Auflösen in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure nicht blofs Hydrothiongas entwickelt, sondern auch Schwefel als Pulver abscheidet. STROMEYER. Der abgeschiedene Schwefel ist dunkelgrau, weil er unzersetztes Schwefeleisen hält. SCHAFFGOTSCH.

Dieselbe Verbindung, und nicht Einfach-Schwefeleisen, bildet sich nach BERZELIUS beim Glühen von Eisen oder Hammerschlag mit überschüssigem Schwefel, beim Glühen von Schwefelkies, und beim Glühen von Achtel- und Halb-Schwefeleisen mit Hydrothiongas. — Die künstliche Verbindung ist bräunlich

speisgelb und retractorisch, und kann nach HATCHETT (*Gilb.* 25, 58) auch attractorisch gemacht werden.

			SCHAFFG.	H. ROSE.	STROMEYER.
Magnetkies.			Bodenmais.		Treseburg.
7 Fe	189	59,62	60,59	60,95	59,85
8 S	128	40,38	39,41	39,05	40,15
6 FeS,FeS²	317	100,00	100,00	100,00	100,00

	PLATTNER.		STROMEYER.
	Fahlun.	Brasilien.	Barèges.
Fe	59,72	59,64	56,37
S	40,22	40,43	43,63
	99,94	100,07	100,00

Analysen von Magnetkies, in welchem ein kleiner Theil des Eisens durch Nickel vertreten ist, s. bei TH. SCHEERER (*Pogg.* 58, 318) und BERZELIUS (*Jahresber.* 21, 2, 184).

E. *Anderthalb-Schwefel-Eisen.* — 1. Einfach-Schwefeleisen wird, mit Schwefel gemengt, sehr schwach rothgeglüht, bis der überschüssige Schwefel entwichen ist. PROUST (*Scher. J.* 10, 54; auch *Gilb.* 25, 44). BUCHOLZ u. GEHLEN (*N. Gehl.* 9, 291). [218] — 2. Man leitet über Eisenoxyd, welches nicht über 100° erhitzt ist, so lange Hydrothiongas, als noch Wasser erzeugt wird. Die Umwandlung geht ohne alle Aenderung der Gestalt vor sich; das künstliche Eisenoxydhydrat wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, unter schwacher Wärmeentwicklung, und nur gegen das Ende der Zersetzung hat man durch Erwärmen im Wasserbade nachzuhelfen, worauf durch Erhitzen im Vacuum die Feuchtigkeit entfernt wird. BERZELIUS. — Grüngelb, PROUST; gelbgrau, BUCHOLZ u. GEHLEN, BERZELIUS; wird unter dem Polirstahl glänzender, und bei gelindem Erwärmen im luftleeren Raume glänzender und gelber. BERZELIUS. Nach PROUST magnetisch, nach BERZELIUS nicht.

			PROUST.	BUCHOLZ u. GEHLEN.
2Fe	54	52,94	52,64	52,64 bis 52,07
3S	48	47,06	47,36	47,36 „ 47,93
Fe^2S^3	102	100,00	100,00	100,00 100,00

Wird durch stärkeres Glühen, unter Verlust von Schwefel, zu Achtsiebentel-Schwefeleisen. Hält sich im trocknen Zustande an der Luft, oxydirt sich, im noch feuchten, wie es aus Eisenoxydhydrat und Hydrothion bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, in einigen Stunden vollständig zu einem Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel. Wird durch verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure in Hydrothion, in Eisenoxydulsalz und in Zweifach-Schwefeleisen zersetzt, welches letztere noch die Form des Anderthalb-Schwefeleisens hat, aber, so lange es noch feucht ist, zu dem zartesten Pulver zerdrückt werden kann. BERZELIUS.

Gewässertes Anderthalb-Schwefeleisen oder *Hydrothion-Eisenoxyd.* — Man tröpfelt ein wässriges Eisenoxydsalz in überschüssiges Hydrothion-Alkali. Im umgekehrten Falle bildet sich zuerst, unter Abscheidung von Schwefel, ein Eisenoxydulsalz, aus welchem mehr Hydrothion-Alkali Hydrothion-Eisenoxydul fällt. — Schwarzer Niederschlag, sich schnell an der Luft oxydirend. BERZELIUS.

F. *Zweifach-Schwefel-Eisen.* — Findet sich in der Natur als *Schwefelkies* oder *Eisenkies* und als *Strahlkies*, *Wasserkies* oder *Speerkies*. — Schwe-

felkies oder Strahlkies entsteht oft bei Einwirkung organischer Stoffe auf Wasser, welches Eisen nebst schwefelsauren Salzen gelöst enthält: Auf einer mit *Erica* bewachsenen Sandhaide hatten sich in der nach Hydrothion riechenden Wurzelschicht an Stücke von *Arundo Phragmites* stahlgraue Blättchen und Rinden eines nicht in verdünnter Salzsäure löslichen Schwefeleisens abgesetzt. MEINECKE (*Schw.* 28, 56). — LINK fand Schwefelkies im Schlamme der Teiche. — Nach BAKEWELL überzogen sich Reste von Mäusen, unter einer Eisenvitriollösung in einer Flasche aufbewahrt, mit kleinen Schwefelkieskrystallen. — Die heifse Quelle von Chaudesaignes, neben schwefelsaurem Natron und andern Salzen nur eine Spur Eisen haltend, setzte im [hölzernen?] Ableitungscanal Schwefelkies ab. LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 32, 294). — Beim Graben in der Nähe der Röndorfer Stahlquelle, welche saures kohlensaures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron hält, zeigte sich der Moorboden und das Quarzgeschiebe mit Schwefelkies überzogen. NÖGGERATH u. BISCHOF (*Pogg.* 38, 407). — Einen ähnlichen Fall beschreibt GILBERT (*Gilb.* 74, 206). — Beim frischen Fassen eines Eisensäuerlings, der aus einem hohlen Baumstamm hervorquoll, [219] fand sich viel schwarzgelber Schwefelkies, welcher im Innern einen Pflanzentheil enthielt, übrigens 44,78 Eisen auf 55,22 Schwefel haltend. — Bei 3jährigem Aufbewahren von mit wenig Zucker versetztem Brohler Mineralwasser, welches sehr kleine Mengen von schwefelsaurem Natron und Eisen hält, in verschlossenen Krügen fand sich in dem nach Hydrothion riechenden Wasser ein schwarzes Pulver, welches Anderthalb-Schwefeleisen nebst freiem Schwefel zu enthalten schien. Auf ähnliche Weise scheint sich der Strahlkies in der Schwarz- und Braun-Kohle zu bilden. BISCHOF (*Schw.* 64, 377).

Darstellung. 1. Man setzt Eisenoxyd, Eisenoxydoxydul, Eisenoxydhydrat oder kohlensaures Eisenoxydul, sie seien künstlich oder natürlich, in Pulver oder in Krystallen, bei einer über 100°, aber nicht bis zum Glühen gehenden Hitze, einem Strom von Hydrothiongas aus, so lange die Masse noch an Gewicht zunimmt. Im Anfang ist die Einwirkung so stark, dass Wasserdampf und schwefligsaures und Wasserstoff-Gas entwickelt wird, und es bilden sich zuerst niedere Schwefelverbindungen des Eisens, die dann mehr Schwefel unter Abscheidung von Wasserstoffgas aufehmen. Das erzeugte Schwefeleisen hat noch die krystallische Form, die das angewandte Oxyd besafs, mit demselben Glanze der Flächen und denselben Blätterdurchgängen. BERZELIUS. — 2. Die niederern Schweflungsstufen des Eisens werden durch Erhitzen in Hydrothiongas ebenfalls auf diese höchste gebracht. BERZELIUS. — 3. Ein inniges Gemenge von 2 Th. Einfach-Schwefeleisen und 1 Schwefel, in einer Retorte nicht bis zum Glühen erhitzt, lässt Zweifach-Schwefeleisen als voluminoses, dunkelgelbes, nicht magnetisches, nicht durch Salzsäure angreifbares Metallpulver. BERZELIUS. — 4. Bei sehr langsamem Erhitzen eines innigen Gemenges von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak nur etwas über die Temperatur, bei welcher der Salmiak verdampft, erhält man im Rückstande kleine, messinggelbe Oktaeder und Würfel, durch Schlämmen vom übrigen Pulver zu trennen. WÖHLER (*Pogg.* 37, 238). — 5. Bei der Sublimation von Salmiak, der schwefelsaures Ammoniak beigemengt enthält, in mit Thon beschlagenen eisernen Gefäfsen bei dunkler Glühhitze bilden sich an den, mit Chloreisen durchdrungenen Thonwandungen Oktaeder und Würfel von Schwefelkies. LOWE (*J. pr. Chem.* 6, 98). — ⌈6. Vermischt man in verschlossenen Gefäfsen bei erhöhter Temperatur die Lösungen von Mehrfach-Schwefelkalium und Einfach-Chloreisen (bei 180°) oder von Eisenvitriol (bei 165°), so erhält man Zweifach-Schwefeleisen als schwarzes Pulver, das sich feucht an der Luft kaum, und trocken gar nicht oxydirt, und von Salzsäure nicht angegriffen wird. SENARMONT (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 129). L.⌉

Der Schwefelkies zeigt die zum regulären System gehörenden Gestalten, *Fig.* 1, 2, 4, 6, 11, 18, 19, 20 u. viele andere. Am Stahl Funken gebend; von 4,9 bis 5,1 spec. Gew.; von muschligem Bruche; speisgelb. — Die Krystalle des Wasserkieses gehören zum 2- u. 2-gliedrigen System. *Fig.* 54, 61 u. a. Gestalten; u : u' (*Fig.* 54) = 73° 24'; u' : u (*Fig.* 61) = 106° 36'; i : i' = 32° 12'; spaltbar nach u und u'; weniger nach p. HAUY. Spec. Gew. 4,6 bis 4,8; härter als Feldspath. Grünlichgelbgrau ins Stahlgraue, von grüngrauem Pulver. — Alles Zweifach-Schwefeleisen ist nicht magnetisch.

[220]

			Schwefelkies.						Strahlkies.
			BERZELIUS.	HATCHETT.		GURNIVRAU.		BUCHOLZ.	BERZELIUS.
2Fe	27	45,76 . .	46,08	45,7 bis	47,8	46,6 bis	47,24	49	45,07
2S	32	54,23 . .	53,92	54,3 ,,	52,2	53,4 ,,	52,76	51	53,35
								Mn	0,70
								SiO^2	0,80
FeS^2	59	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0	100,00	100	99,92

Das Zweifaeh-Schwefeleisen, bei abgehaltener Luft schwächer geglüht, geht unter Verlust von Schwefel in Achtsiebentel-Schwefeleisen über: bei heftigem Glühen lässt es Einfach-Schwefeleisen. Die Hitze kann geringer sein, wenn man Wasserstoffgas darüber leitet, wiewohl dieses hierbei kein Hydrothiongas bildet, sondern blofs wie jede andere Gasart [durch Adhäsion] zu wirken scheint. H. ROSE (*Pogg.* 5, 533). — Der Rückstand hat die Form und Farbe, aber ein gröfseres Volum als der angewandte Schwefelkies, ist matt, zeigt überall Ausschmelzungen und lässt sich mit dem Finger zerdrücken. PROUST (*Scher. J.* 9, 378). — Beim Glühen mit Kohle liefert es Schwefelkohlenstoff. — Bei einer Hitze, bei der es noch keinen Schwefel entwickelt, gibt es in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas Phosphoreisen und Hydrothion (III, 203). — Beim Erhitzen an der Luft liefert es schweflige Säure und schwefelsaures Eisenoxydul, oder bei stärkerem schweflige Säure und basisch schwefelsaures Eisenoxyd.

Es wird durch Salpetersäure oder Salpetersalzsäure in Eisenoxyd, Schwefelsäure und Schwefel zersetzt. Es widersteht der Einwirkung der Salz- und der verdünnten Schwefel-Säure. — Der Schwefelkies braucht sein 50faches Gewicht Bleioxyd, wenn beim Schmelzen, welches leicht erfolgt, aller Schwefel als schweflige Säure verflüchtigt werden soll. Bei 6 Th. Bleiglätte auf 1 Schwefelkies erhält man 2 Schichten; die untere stärkere ist ein Schwefelblei mit überschüssigem Blei; die obere ist ein bleigraues, magnetisches Gemisch von Schwefelblei, Schwefeleisen und Metalloxyden. — Bei 12,5 Th. Glätte erhält man 3,5 Th., durch Gehalt an 1 Proc. Schwefel und wenig Eisen etwas sprödes Blei und eine schwarze, undurchsichtige, glasige Schlacke. — Bei 20 Th. Glätte entstehen dieselben Producte; das ebenfalls etwas spröde Blei beträgt 4 Th. — Bei 30 Th. Glätte erhält man 4,55, bei 40 Th. Glätte 5,48 und bei 50 Th. Glätte 8,6 Th. Blei, neben einem durchsichtigen rothen Glase. Bei mehr als 50 Th. Glätte erhält man auch nur 8,6 Th. Blei. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 253).

Der meiste Schwefelkies und der gut krystallisirte Strahlkies hält sich auch an feuchter Luft. Aber manche Krystalle von goldhaltigem Schwefelkies zeigen sich in Eisenoxydhydrat verwandelt; und sehr viel Strahlkies bedeckt sich schnell mit ausgewittertem Eisenvitriol. — Die Verwitterung zeigt sich nur am verwirrt krystallisirten Strahlkies, sofern

dieser Einfach-Schwefeleisen beigemengt enthält. Nur dieses wird durch die Berührung mit dem elektronegativeren Zweifach-Schwefeleisen zum Verwittern [221] galvanisch disponirt. Daher enthält der auswitternde Eisenvitriol nur 1 At. Schwefelsäure, und setzt, in Wasser gelöst, an der Luft Ocher ab, während er 2 At. Säure enthalten müfste, wenn er aus dem Zweifach-Schwefeleisen erzeugt würde. Dieses bleibt ganz unverändert, wird durch die Vitriolkrystalle auseinandergetrieben und zeigt, nach dem Auswaschen mit Wasser, auch keinen freien Schwefel beigemengt. Eine schon in 12 Stunden verwitternde und sich in 4 Tagen durch Krystallbildung aufs 10fache ausdehnende Masse lässt sich künstlich darstellen, wenn man die Verwandlung eines Eisenoxyds in Zweifach-Schwefeleisen durch Hydrothion nicht bis zum Ende führt, so dass niedere Schweflungsstufen beigemengt bleiben. Auf dieselbe Weise erklärt es sich, warum der Schwefelkies durch unvollkommneres Ausglühen, wobei nur ein Theil des Zweifach-Schwefeleisens in Einfach-Schwefeleisen verwandelt wird, zum Verwittern geneigt gemacht wird. BERZELIUS. — FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 55, 256) leitet die Verwitterbarkeit des Strahlkieses davon ab, dass er sich in einem gezwungenen Zustande der Aggregation befinde. — Der aus Strahlkies von Schriesheim ausgewitterte Vitriol, mit Wasser ausgezogen, lieferte mir eine, sich durch wenig Kali, sowie durch längeres Aussetzen an die Luft durchaus nicht trübende Lösung, und der gewaschene Rückstand zeigte Gehalt an freiem Schwefel, in gelben Puncten erkennbar, und durch kochendes Kali ausziehbar. vgl. auch H. ROSE (III, 224). — Da das Verwittern des Schwefeleisens mit Wärmeentwicklung verknüpft ist, so erklärt sich hieraus die Entzündung der Steinkohlen, wenn sie Strahlkies halten und in gröfseren Massen (in oder aufserhalb des Bergwerks) der Luft und Feuchtigkeit dargeboten werden. BERZELIUS.

G. *Schwefel-Eisenoxydul?* — Durch, nicht bis zum Glühen gehendes, Erhitzen des Eisenoxyds mit Schwefelpulver, bis sich kein schwefligsaures Gas mehr entwickelt. — Kastanienbraunes, vom Magnet anziehbares Pulver. — Löst sich nur schwierig in Salzsäure unter Fällung von Schwefel und ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf. Entzündet sich an der Luft unter der Rothglühhitze, verbrennt wie Zunder, und verwandelt sich dabei gänzlich in Eisenoxyd. BERZELIUS.

H. *Unterschwefligsaures Eisenoxydul.* — Eisen löst sich bei abgehaltener Luft in wässriger schwefliger Säure ohne Gasentwicklung als schwefligsaures und unterschwefligsaures Eisenoxydul. $2Fe + 3SO^2 = FeO,SO^2 + FeO,S^2O^2$. Das Eisen wird dabei sogleich schwarz und spröde durch Aufnahme von Schwefel. BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 2, 58). Das Eisen löst sich völlig, bis auf, von Unreinigkeiten desselben herrührende schwarze Flocken. FORDOS u. GÉLIS *N. J. Pharm.* 4, 333). Die schweflige Säure wird beim Einwirken auf das Eisen anfangs braun, dann gelb, dann, unter Fällung von Schwefel, wasserhell; dabei entwickelt sie kein Hydrothion; aber während sie gelb ist, enthält sie etwas, und schwärzt daher eingetauchtes Bleizuckerpapier. Die erhaltene Lösung bräunt sich beim Erwärmen und gibt einen röthlichen Niederschlag; bei Zusatz von Salzsäure entwickelt sie schweflige Säure unter Fällung von Schwefel; mit Alkalien und Einfach-Cyaneisenkalium gibt sie einen weifsen Niederschlag; mit Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxyd-Salzen einen schwarzen, welcher Quecksilberkügelchen hält; und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, sich schwärzenden. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 102). — Wandte man sehr concentrirte schweflige Säure an, so schiefst ein Theil des schwefligsauren Eisenoxyduls in einigen Tagen von selbst an, in weifsen oder grünweifsen Krystallen, BERTHOLLET, A. VOGEL; durch Abdampfen und Erkälten der Lösung bei abgehaltener Luft wird das meiste schwefligsaure Eisenoxydul krystallisch abgeschieden, und die Mutterlauge [222] liefert, bei sorgfältig abgehaltener Luft im Vacuum verdunstet, Krystalle des unterschwefligsauren Salzes, die jedoch leicht mit Schwefel und Eisenvitriol verunreinigt sind. So wie nämlich die Luft auf die, das unterschwefligsaure Eisenoxydul haltende, farblose Mutterlauge einwirkt, färbt sich diese gelb, durch Bildung von unterschwefligsaurem Eisenoxyd. Bei nach-

herigem Verdunsten, selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, verwandelt das Eisenoxyd die unterschweflige Säure in Tiefschwefelsäure ($Fe^2O^3 + 2S^2O^2 = 2FeO + S^4O^5$), und das so erzeugte tiefschwefelsaure Eisenoxydul zerfällt bei weiterem Verdunsten in Schwefel, schweflige Säure und Eisenvitriol. ($FeO,S^4O^5 = FeO,SO^3 + SO^2 + 2S$. FORDOS u. GÉLIS. — [KÖNE trennt das wie oben angegeben erhaltene schwefligsaure und unterschwefligsaure Eisenoxydul durch Weingeist, worin das unterschwefligsaure Eisenoxydul leicht löslich und das schwefligsaure unlöslich ist. W.] Durch Fällen des Eisenvitriols mit unterschwefligsaurem Baryt, und Verdunsten des Filtrats, erhält man grüne Krystalle, mit einem basischen Eisenoxydsalz gemengt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 306).

Von diesem löslichen Salze ist noch ein unlösliches, vielleicht basisches, zu unterscheiden: Stellt man Drehspäne von Stahl (Eisen thut wohl dasselbe) mit gesättigter wässriger schwefliger Säure in einem verschlossenen Gefäfse 14 Tage lang hin, giefst die wasserhelle Flüssigkeit ab, und wäscht die schwarzen Stahlspäne mit Wasser, so zeigen sich auf denselben kleine, durchscheinende, grünweifse Oktaeder. Dieselben entwickeln beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, schweflige Säure nebst etwas Schwefel; sie werden an der Luft undurchsichtig, dann rostfarbig. Sie geben mit concentrirter Salzsäure unter heftigem Aufbrausen schwefligsaures Gas, und eine gelbe Lösung, aus welcher sich Schwefel absetzt; ihr Pulver schwärzt sich beim Befeuchten mit Silberlösung; sie lösen sich nicht in Wasser, und selbst kochendes nimmt keine Spur Eisen auf; wässrige schweflige Säure löst sie langsam. A. VOGEL.

I. *Schwefligsaures Eisenoxydul.* — Die bei abgehaltener Luft erhaltene Lösung des Eisens in wässriger schwefliger Säure (welche zugleich unterschwefligsaures Eisenoxydul hält [s. o.]) setzt sogleich oder bei abgehaltener Luft verdunstet, zuerst Krystalle von schwefligsaurem Eisenoxydul ab. BERTHOLLET. Man verdunste im Vacuum, presse die erzeugten Krystalle zwischen Fliefspapier und trockne sie im Vacuum. FORDOS u. GÉLIS. — Farblose Krystalle, BERTHOLLET; blassgrüne Krystalle oder weifses Pulver, FORDOS u. GÉLIS. — In einer Glasröhre erhitzt, entwickeln sie schweflige Säure und Wasser, und lassen einen schwarzen Rückstand. Noch feucht, oxydiren sie sich an der Luft. Sie lösen sich sehr wenig in reinem Wasser, leicht in wässriger schwefliger Säure. Diese Lösung färbt sich an der Luft bald dunkelroth. FORDOS u. GÉLIS.

Krystallisirt.	Berechnung nach	FORDOS u. GÉLIS.
FeO	35	37,23
SO^2	32	34,04
3HO	27	28,73
FeO,SO^2+3Aq	94	100,00

K. *Schwefligsaures Eisenoxyd.* — Frischgefälltes Eisenoxydhydrat löst sich leicht in wässriger schwefliger Säure, aber die anfangs rothe Lösung entfärbt sich rasch durch Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Das trockne Hydrat löst sich nur wenig in kalter Säure, in erhitzter zwar reichlich, aber zu schwefelsaurem Eisenoxydul. — [Nach KÖNE erhält man, wenn die überschüssige schweflige Säure durch Erwärmen ausgetrieben ist und die Flüssigkeit einige Tage der Luft ausgesetzt wird, einen rothbraunen Niederschlag, welcher aus $Fe^2O^3,SO^2 + 7Aq$ besteht. (*Ann. Pharm.* 64, 241.) W.] — 2. Schwefligsaure Alkalien färben die Eisenoxydsalze auch bei grofser Verdünnung satt [223] roth; aber das Gemisch entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald; beim Erhitzen sogleich. BERTHIER (*Ann. Chim Phys.* 50, 370; (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 78).

L. *Unterschwefelsaures Eisenoxydul.* — Man fällt Eisenvitriollösung durch die genau entsprechende Menge von unterschwefelsaurem

Baryt, und lässt das Filtrat zuerst bei gelinder Wärme, dann freiwillig zum Krystallisiren verdunsten. — Schief rhombische Säulen, von der Farbe und dem Geschmacke des Eisenvitriols. Sie bräunen sich etwas an der Luft durch Oxydation, ohne weitere Veränderung. Beim behutsamen Erhitzen lassen sie 49,05 Proc. trocknen Eisenvitriol. Sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich; beim Kochen der wässrigen Lösung geht das Salz in Eisenvitriol über. HEEREN.

Krystallisirt.			HEEREN.
FeO	35	23,03	22,91
S^2O^5	72	47,37	47,05
5HO	45	29,60	30,04
FeO,S^2O^5+5Aq	152	100,00	100,00

M. *Unterschwefelsaures Eisenoxyd.* — *Achtel.* — Wässrige Unterschwefelsäure löst nur sehr wenig frischgefälltes Eisenoxydhydrat auf; vereinigt sich jedoch mit demselben zu einem braunrothen, sehr zarten, leicht suspendirbaren Pulver, welches zu einer spröden braunen Masse von muschligem Bruche austrocknet. Sie ist nicht in Wasser und Weingeist, sehr schwer in Unterschwefelsäure, leicht in Salzsäure löslich. HEEREN.

			HEEREN.
$8Fe^2O^3$	624	71,23	69,99
S^2O^5	72	8,22	8,25
20HO	180	20,55	21,76
$8Fe^2O^3,S^2O^5+20Aq.$	876	100,00	100,00

N. *Schwefelsaures Eisenoxydul.* — *Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser.* — Bildet sich in Schwefeleisen enthaltenden Gruben und theilt sich dem Grubenwasser mit. — Verdünnte Schwefelsäure löst das Eisen unter Wasserstoffgasentbindung auf; Vitriolöl löst es in der Kälte nur langsam, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in der Hitze schneller, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas. Feuchtes oder erhitztes Schwefeleisen verwandelt sich an der Luft in Eisenvitriol (III, 209 u. 213). — Das krystallisirte Salz wird im Kleinen bereitet durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Abdampfen und Krystallisiren. Im Grofsen, unreiner, durch Verwitternlassen oder durch Rösten und Verwitternlassen des natürlichen Schwefeleisens, Auslaugen mit Wasser, Abdampfen der Lauge, Klären und Erkälten. Schlägt man aus Grubenwasser, welches Kupfervitriol enthält, das Kupfer durch Eisen nieder, so erhält man eine verdünnte Eisenvitriollösung, welche durch Gradiren, dann durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht wird. — Der käufliche Vitriol von Fahlun, Dylta und aus England ist aus einer sauren Lösung krystallisirt, hält wenig schwefelsaures Eisenoxyd, [224] ist grünblau, und oft mit weifsem oder gelbem Pulver bedeckt; der deutsche ist aus einer neutraleren Lösung krystallisirt, hält wenig Oxydsalz, und erscheint trübe, schmutzig-grün und trocken; der Moskauer ist aus einer Lauge krystallisirt, die viel Oxydsalz hält, daher hiermit gemengt, grasgrün, von fettigem Ansehen, weil er feucht bleibt, und Lackmus stark röthend. BONSDORFF. — Aufser schwefelsaurem Eisenoxyd kann der käufliche Vitriol Kupferoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Manganoxydul, Alaunerde, bittererde oder Kalk im schwefelsauren Zustande und auch arsenige Säure enthalten. — Durch Digestion der mit wenig Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung bei abgehaltener Luft mit Eisen wird er vom Kupfer- und Eisen-Oxyd befreit; durch Sättigung der Lösung mit Hydrothion, 2tägiges Hinstellen in verschlossenen Gefäfsen, Erwärmen und Filtriren vom Arsen, Kupfer und Zinn.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul den Sauerstoff der Luft so begierig anzieht, so mischt sich den Krystallen leicht schwefelsaures Eisenoxyd bei. Nach folgenden Weisen erhält man oxydfreien Vitriol: 1. Man sättigt verdünnte Schwefelsäure mit Eisen, kocht die Flüssigkeit noch einige Zeit in einem enghalsigen Kolben mit Eisenfeile bis zum Krystallisirpunct ein, und seiht sie durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter in eine, mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgeschwenkte Schale. Die Schwefelsäure hindert die Trübung des Filtrats. Der sehr enge Schnabel des Trichters muss bis auf den Boden der Schale reichen. Man lässt die gebildeten Krystalle auf einem Trichter abtröpfeln, rollt sie zwischen Fliefspapier hin und her, bis es nicht mehr feucht wird, und trocknet sie auf Papier bei höchstens 30°. Gut getrocknet halten sich die Krystalle lange an trockner Luft, und ziemlich lange an feuchter. v. Bonsdorff (*Pogg.* 31, 81). — 2. Man löst 200 Th. Eisenfeile in 2400 Th. Wasser, welchem nach und nach 300 Th. Vitriolöl zugefügt werden, dampft die Flüssigkeit im gusseisernen Kessel bis zum Krystallisirpunct ein, versetzt sie mit 15 Th. Vitriolöl, filtrirt heifs, kühlt ab, zerdrückt sogleich die erhaltenen Krystalle, wäscht sie mit Weingeist und trocknet das blauweifse Pulver schnell zwischen Fliefspapier. Giesecke (*N. Br. Arch.* 27, 193). — 3. Man lässt guten Eisenvitriol aus Schwefelsäure-haltendem Wasser krystallisiren, kocht 500 Th. der erhaltenen Krystalle einige Augenblicke mit 550 Th. Wasser und 8 Th. Eisendrehspänen, und filtrirt die Lösung kochend in ein Gefäfs, welches ein beständig umzurührendes Gemisch von 375 Th. Weingeist von 36° B. und 8 Th. Vitriolöl hält. Nach dem Erkalten giefst man die Mutterlauge von den kleinen Krystallen ab, lässt diese auf Leinen abtröpfeln und trocknet sie zwischen öfters erneuertem Fliefspapier. Der Weingeist behält alles Oxydsalz, durch die freie Schwefelsäure löslicher gemacht, gelöst. Die Krystalle haben den vollen Wassergehalt. Berthemot *J. Pharm.* 25, 206).

Durch Erhitzen der Krystalle bei abgehaltener Luft erhält man das *wasserfreie Salz* als ein weifses, herbes Pulver. — Dasselbe verwandelt sich, in der Retorte erhitzt, unter Entwicklung schwefligsauren Gases, in eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Schwefelsäure, $2(FeO,SO^3) = Fe^2O^3,SO^3 + SO^2$; letztere entwickelt sich dann beim stärkeren Glühen, unter Rücklassung des rothen Oxyds, theils unzersetzt und in stark abgekühlter Vorlage zu wasserfreier Säure verdichtbar, theils als ein Gemenge von 1 Maafs Sauerstoffgas auf 2 M. schwefligsaures. Bussy. An der Luft, unter Umrühren mäfsig erhitzt, wird es, indem das Oxydul ihren Sauerstoff aufnimmt, zu gelbbraunem *gebrannten* oder *calcinirten Eisenvitriol*, in welchem 1 At. Eisenoxyd und 2 Schwefelsäure enthalten sind. Die völlige Umwandlung in Oxydsalz ist nicht möglich; sobald sich alles Oxydul in [225] Oxyd verwandelt, entwickelt sich zugleich Schwefelsäure und es bleibt Kolkothar. Walti (*Repert.* 41, 428). Bei gelindem Glühen mit Kohle in einer Retorte entwickelt der trockne Eisenvitriol ungefähr 78 Maafs schwefligsaures Gas gegen 22 M. kohlensaures, und lässt Eisenoxyd, frei von Schwefeleisen. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 63, 433; auch *J. pr. Chem.* 11, 67).

			Berzelius.	Wenzel.
FeO	35	46,66 ..	47,07	42,17
SO^3	40	53,33 ..	52,93	57,83
FeO,SO^3	75	100,00	100,00	100,00

Verbindungen mit Wasser. Das entwässerte Salz zieht an feuchter Luft wieder seine 7 At. Wasser an. Brandes (*Schw.* 51, 438). — *α. Einfach-gewässert.* — Bleibt beim Erhitzen des 7fach-gewässerten Salzes bis zu 140° im Vacuum; hält 1 At. Wasser innig gebunden, verliert es aber über 280° (zwischen 200 und 300°, Mitscherlich, (*Pogg.* 18, 152),

und lässt sich davon bei behutsamem Erhitzen ohne Verlust von Säure befreien. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 3, 421).

β. Zweifach-gewässert. — Fügt man zu einer gesättigten Vitriollösung so langsam Vitriolöl, dass sie sich nicht bedeutend erhitzt, bis das Gemisch 1,33 spec. Gew. hat, und lässt dieses unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunsten, so schiefst zuerst 7fach-gewässertes Salz an; wenn $^2/_3$ der Flüssigkeit verdunstet sind, Salz mit 4 At. Wasser, hierauf anderthalb-schwefelsaures Eisenoxydul (III, 220), hierauf zweifach-gewässertes Salz als eine dunkelgrüne, krystallisch-körnige Masse. v. BONSDORFF (*Ber. über d. Versamml. d. deutschen Naturf. in Prag* 124).

γ. Dreifach-gewässert. — 1. Die Lösung des Vitriols in heifser Salzsäure liefert beim Erkalten theils Krystalle des 7fach-gewässerten Salzes, theils des 3fach-gewässerten. Letztere sind durchscheinend und viel blasser grün und härter, als erstere; in Wasser gelöst liefern sie wieder gewöhnlichen Vitriol. KANE (*Ann. Pharm.* 19, 7). — 2. Beim Abdampfen einer mit viel Schwefelsäure versetzten Vitriollösung erhält man dreifach-gewässertes Salz als eine weifse feste Rinde. KÜHN (*Schw.* 61, 235).

			KANE.	KÜHN.
FeO	35	34,31	33,4	34,3
SO^3	40	39,22	37,4	39,0
3HO	27	26,47	29,2	26,7
$FeO,SO^3 + 3Aq$	102	100,00	100,0	100,0

δ. Vierfach-gewässert. — 1. Nach dem unter *β* angegebenen Verfahren erhält man es in Krystallen von der grünen Farbe des Chrysobras. BONSDORFF. — 2. Es krystallisirt beim Abdampfen der Vitriollösung bei 80°, und kommt mit dem 4fach-gewässerten schwefelsauren Manganoxydul (II, 641) überein. REGNAULT (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 201).

ε. Siebenfach-gewässert. — Der gewöhnliche Eisenvitriol. — Blass grünblaue, durchsichtige, dem 2- und 1-gliedrigen [226] System angehörende Krystalle. *Fig.* 111 u. a. Gestalten; i : u oder u' = 99° 2'; u : u' = 82° 20'; i : *a* = 153°; i : *β* = 123° 55'; i : c = 159°; i : d = 136° 10'; i : f = 119° 15'. WOLLASTON (*Schw.* 24, 102); BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 120); G. ROSE (*Pogg.* 7, 239). Von weifsem Pulver; röthet Lackmus fast gar nicht, erst bei Luftzutritt, sofern Oxydsalz entsteht. BONSDORFF.

			BERZELIUS.	BERGMAN.	KIRWAN.	THOMSON.	MITSCHERLICH.
FeO	35	25,36	25,7	23	28	28,3	56,08
SO^3	40	28,98	28,9	39	26	26,7	
7HO	63	45,66	45,4	38	46	45,0	43,92
$FeO,SO^3 + 7Aq$	138	100,00	100,0	100	100	100,0	100,00

Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, und lassen bei abgehaltener Luft weifses entwässertes Salz. Sie verwittern an der Luft bei 40 bis 50° durch und durch zu einer weifsen Masse, BONSDORFF; auch Vitriolöl und Weingeist entziehen ihnen Wasser unter weifser Färbung. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren und bräunen sie sich um so eher, je weniger sie getrocknet waren, je feuchter die Luft und aus einer je neutraleren Lösung sie erhalten wurden.

In nicht zu feuchter Luft halten sich die Krystalle, welche aus einer etwas sauren Lösung angeschossen sind; aber in einer lufthaltigen, mit Wasser gesperrten Glocke trübt sich ihre Oberfläche in einigen Monaten gelbbraun, indem sich daselbst durch das abgesetzte Wasser etwas Salz löst; die aus einer ganz neutralen Lösung erhaltenen Krystalle färben sich an freier Luft schon in einigen Tagen schmutzig-grün, immer dunkler; unter der Wasserglocke zerfliefsen sie stärker, und färben sich bald braun. Das Pulver der aus einer sauren Lösung erhaltenen Krystalle färbt sich an freier Luft in einigen Wochen gelbgrün. Bonsdorff.

1 Th. der Krystalle löst sich in 1,6 Th. kaltem, in 0,3 kochendem Wasser. Bei 10° in 1,64; bei 15° in 1,43; bei 24° in 0,87; bei 33° in 0,66; bei 46° in 0,44; bei 60° in 0,38; bei 84° in 0,37; bei 90° in 0,27 und bei 100° in 0,3 Th. Wasser. Brandes u. Firnhaber (*Br. Arch.* 7, 83). — Die Lösung ist blass grünblau. Weingeist und Vitriolöl fällen daraus das weifse, zum Theil entwässerte Salz. Auch Eisessig fällt aus der Lösung das unzersetzte Salz, so dass keine Spur Eisen in der Flüssigkeit bleibt. Persoz (*Chim. molecul.* 346). — An der Luft trübt sich die Lösung, indem gelbbraunes halb-schwefelsaures Eisenoxyd niederfällt und dreifach-saures mit brauner Farbe gelöst bleibt. $10(FeO,SO^3) + 5O = 2Fe^2O^3,SO^3 + 3(Fe^2O^3, 3SO^3)$. — Bei Zusatz von Salmiak liefert sie eine Lösung von schwefelsaurem und von salzsaurem Eisenoxydul-Ammoniak. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 2, 192).

Die Eisenvitriollösung verschluckt unter dunkelgrünbrauner Färbung Stickoxydgas, welches auf 4 At. Vitriol 1 At. beträgt. Die Lösung von 300 Th. (1 At.) trocknem Eisenvitriol verschluckt 28,5 Th. (also nicht ganz 1 At., welches 30 wiegt) Stickoxydgas. Bei überschüssiger Schwefelsäure wird dieselbe Menge Stickoxydgas und mit derselben Farbe absorbirt. Peligot. — Die Flüssigkeit hält schwefelsaures Eisenoxydul und Stickoxyd in [227] unverändertem Zustande; letzteres lässt sich im Vacuum oder durch Erhitzen wieder daraus entwickeln, jedoch tritt beim Erhitzen ein kleiner Theil des Stickoxyds Sauerstoff ans Eisenoxydul ab, so dass sich unter Stickgasentwicklung dem schwefelsauren Eisenoxydul etwas schwefelsaures Oxyd beimischt. — Bringt man die Flüssigkeit neben Chlorcalcium unter eine mit Stickoxydgas gefüllte Glocke, so bildet sich, sobald sie concentrirter wird, unter Zersetzung von Stickoxyd, Eisenoxydsalz. — Ein Alkali gibt mit der Flüssigkeit einen grauweifsen Niederschlag, vielleicht eine Verbindung von Eisenoxydulhydrat mit Stickoxyd, welcher aber unter Entwicklung des Gases schnell blaugrün, dann gelb wird. Hierbei entsteht weder ein salpetersaures, noch ein salpetrigsaures Salz. — Phosphorsaures Natron gibt einen rothbraunen Niederschlag, welcher das Stickoxyd gebunden enthält, und sich an der Luft unter Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyd weifs färbt. Eben so gibt Einfach-Cyaneisenkalium rothbraune Flocken, das Stickoxyd haltend, die sich an der Luft sogleich bläuen. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* 54, 17; auch *J. Pharm.* 19, 644; auch *Schw.* 69, 341; auch *Ann. Pharm.* 9, 259). — Nach H. Davy verschlucken 100 Th. Vitriollösung von 1,4 spec. Gew. 0,63 Th. Stickoxyd. $^3/_4$ desselben bleiben unverändert, aber $^1/_4$ desselben erzeugt unter Wasserzersetzung Ammoniak, Salpetersäure [?] und Eisenoxyd, auch wird neben dem Salpetergase etwas Stickgas absorbirt, welches ebenfalls zu Ammoniak wird. Die $^3/_4$ nicht zersetzten Salpetergases lassen sich durch Erhitzen der Flüssigkeit wieder austreiben. Humboldt u. Vauquelin (*Scher. J.* 3, 81).

Die Verbindung des Eisenvitriols mit Stickoxyd ertheilt gröfseren Mengen von Vitriolöl, wenn keine Erhitzung eintritt, eine purpurrothe Farbe. Vitriolöl, zu welchem wenig Eisenvitriol gefügt ist, färbt sich mit klei-

nen Mengen von Stickoxydgas rosenroth, mit gröfseren tief purpurroth. Dasselbe rothe Gemisch erhält man mit Vitriolöl, welches Stickoxyd, salpetrige oder Salpeter-Säure hält, oder mit einem salpetersauren Salz gemischt ist, bei Zusatz von gepulvertem Vitriol oder seiner wässrigen Lösung, so langsam, dass keine Erhitzung eintritt; ein Theil des Eisenvitriols reducirt hierbei die salpetrige oder Salpeter-Säure zu Stickoxyd. Es gründet sich hierauf die Auffindung dieser Oxyde des Stickstoffs im Vitriolöl (I, 628) und die Erkennung von Spuren der salpetrig- und salpeter-sauren Salze (I, 828). DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. Chim. med.* 11, 504). — BUSSY u. LECANU (*J. Pharm.* 11, 341; auch *Schw.* 46, 368) erhielten durch Auflösung des Eisenvitriols in Vitriolöl eine rothe Flüssigkeit, welche sie als saures schwefelsaures Eisenoxydul betrachteten. Offenbar hielt ihr Vitriolöl Stickoxyd. — Auch beim langsamen Vermischen der mit Stickoxyd gesättigten wässrigen Vitriollösung mit überschüssigem Vitriolöl geht ihre grünbraune Farbe in die rothe über. JACQUELAIN (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 196).

Die rothe Flüssigkeit entfärbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure und Fällung weifsen dreifach-schwefelsauren Eisenoxyds. Durch Wasser, so behutsam zugefügt, dass keine Erhitzung eintritt, wird die Farbe nur allmälig verdünnt, bis sie endlich unbemerklich wird. BUSSY u. LECANU. Wasser entfärbt die Lösung nach vorausgegangener brauner und gelber Färbung. DESBASSINS. Verbindungen, [228] welche das Eisenoxydul in Oxyd verwandeln, zerstören die Farbe unter einer weifsen Trübung, welche von dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd herrührt. So Salpetersäure und ihre Salze, Braunstein, Manganhyperoxyd, BUSSY u. LECANU, so wie Untersalpetersäure und schwefelsaures Manganoxyd, nicht aber salpetrigsaure Salze, DESBASSINS.

Der Eisenvitriol ist mit Zink- oder Kupfer-Vitriol nach fast allen Verhältnissen zu einem Doppelsalze von der Form des Eisenvitriols vereinigbar.

Anderthalb-schwefelsaures Eisenoxydul? — Seine Darstellung s. (III, 218, β). Farblose Krystalle, von blättrigem Gefüge, dem Gyps ähnlich, fast geschmacklos, schwer in Wasser löslich, welche 28,38 Proc. Oxydul, 45,32 Säure und 25,97 Wasser halten (Verlust 0,33). v. BONSDORFF. Ungefähr = $2FeO,3SO^3 + 7$ Aq.

P. *Schwefelsaures Eisenoxyd.* — a. *Sechstel.* — Durch Verwitterung von Schwefelkies im Alaunschiefer gebildet, dunkelbraun, derb, fettglänzend, von braungelbem Pulver, nicht in Wasser, langsam in erwärmter Salzsäure löslich. TH. SCHEERER (*Pogg.* 45, 188).

Ungefähre Berechnung.			SCHEERER.
$6Fe^2O^3$	468	78,26	80,73
SO^3	40	6,70	6,00
10HO	90	15,04	13,57
$6Fe^2O^3,SO^3 + 10$ Aq	598	100,00	100,30

Nach SCHEERER = $2(7Fe^2O^3,SO^3) + 14$ Aq.

b. *Viertel.* — Fällt man dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd durch essigsauren Baryt, und entfernt aus dem Filtrat den Rest der Schwefelsäure durch etwas Barytwasser, so fallen mit dem schwefelsauren Baryt, durch Schlämmen davon zu trennende, hellbraune Flocken nieder, welche 88,62 Proc. Eisenoxyd und 11,38 Schwefelsäure halten. ANTHON (*Repert*, 81, 237).

c. *Drittel.* — Fällt beim Kochen einer verdünnten Lösung von dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd nieder, auch wenn sie schwefelsaures Kali hält. Nach dem Trocknen bei 100° ist es ein leichtes, dunkelpomeranzengelbes Pulver, um so heller, aus einer je verdünnteren

Lösung es niederfiel. Es verliert noch vor dem Glühen sein Wasser und wird dunkelbraun, und lässt beim Glühen Eisenoxyd. Es löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren. Th. SCHEERER (*Pogg.* 44, 453).

			SCHEERER.
$3Fe^2O^3$	234	75,49	74,43
SO^3	40	12,90	12,69
4HO	36	11,61	12,80
$3Fe^2O^3,SO^3 + 4Aq$	310	100,00	99,92

Nach SCHEERER $= 2(3Fe^2O^3,SO^3) + 9Aq$.

d. *Halb.* — Kommt natürlich mit 6 At. Wasser als *Vitriolocher* vor. — Fällt im gewässerten Zustande beim Vermischen des dreifach-sauren Salzes mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak nieder; dessgl. beim Aussetzen des wässrigen schwefelsauren Eisenoxyduls an die Luft. Setzt sich daher in den Vitriol- und Alaun-Fabriken aus der Vitriol- oder Alaun-Lauge [229] beim Einwirken der Luft als sogenannter *Schmand* ab. — Gelbbraun. Verliert beim Erhitzen sein Wasser und wird braunroth; entwickelt bei stärkerem Glühen die Schwefelsäure im zersetzten Zustande. BERZELIUS (*Gilb.* 40, 293).

Trocken.			BERZELIUS.	THOMSON.	Gewässert.			BERZELIUS.	SOUBEIRAN.
$2Fe^2O^3$	156	79,59	79,8	80	$2Fe^2O^3$	156	62,4	62,4	59,0
SO^3	40	20,41	20,2	20	SO^3	40	16,0	15,9	11,5
					6HO	54	21,6	21,7	29,5
$2Fe^2O^3,SO^3$	196	100,00	100,0	100	$+ 6Aq$	250	100,0	100,0	100,0

Das von SOUBEIRAN untersuchte Salz war durch Fällen des dreifach-schwefelsauren Eisenoxyds mit kohlensaurem Kali in der Kälte erhalten.

[Nach WITTSTEIN besteht der aus einer Eisenvitriollösung an der Luft sich absetzende Niederschlag nach dem Trocknen bei 100° nicht, wie von BERZELIUS angegeben, aus halb-, sondern aus anderthalb-schwefelsaurem Eisenoxyd. $2Fe^2O^3,3SO^3 + 8Aq$ (*Repert. Pharm.* (3) 1, 185). W.]

Ein ocheriger Stalactit aus dem Alaunschiefer-Bergwerk bei Gernsdorf, rindenförmig, von 1,8 spec. Gew., blass gelbgrau, hält 40,06 Proc. Eisenoxyd, 6,80 Alaunerde, 11,90 Schwefelsäure, 40,13 Wasser und 0,11 Bergart; es kommen hier auf 1 At. Schwefelsäure etwas mehr als 2 At. Basis (Eisenoxyd und Alaunerde zusammen genommen) und 15 At. Wasser. BREITHAUPT u. ERDMANN (*Schw.* 62, 104).

e. *Einfach.* — Man versetzt wässriges dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd so lange mit kohlensaurem Kali, als ohne bleibende Trübung möglich ist, und bewirkt die Fällung durch Erhitzen der rothen Flüssigkeit. — Hellrothgelbes Pulver. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 329; auch *J. Pharm.* 16, 525).

			SOUBEIRAN.
Fe^2O^3	78	53,79	55,5
SO^3	40	27,59	25,5
3HO	27	18,62	19,0
$Fe^2O^3,SO^3 + 3Aq$	145	100,00	100,0

f. *Anderthalb.* — *Fibroferrit.* Warzenförmig, schalig abgesondert, faserig, senkrecht auf die Absonderung; spec. Gew. ungefähr 2,5; blass grüngrau; von gelblichem Pulver; die Fasern durchscheinend. Schmeckt etwas sauer und herbe. Entwickelt beim Erhitzen viel Wasser mit wenig Schwefel (sofern 10 Proc. erdige Theile nebst Schwefel dem Mineral beigemengt sind), unter Aus-

einanderfallen und pomeranzengelber Färbung der Fasern. Zeigt auf der Kohle vor dem Löthrohr heftiges Knistern und Schwefelgeruch und lässt Eisenoxyd. Zerfällt in kaltem Wasser in Fasern unter theilweiser geringer Lösung; theilt kochendem Wasser etwas mehr mit, unter pomeranzengelber Färbung der Fasern. Schwillt in Salzsäure wie ein Schwamm auf; färbt sich lebhaft pomeranzengelb, und löst sich bald bis auf den Schwefel und die erdigen Theile. PRIDEAUX (*Phil. Mag. J.* 18, 397; auch *J. pr. Chem.* 24, 127).

			PRIDEAUX.	Oder:
$2Fe^2O^3$	156	35,62	31	34,44
$3SO^3$	120	27,40	26	28,89
18HO	162	36,98	33	36,67
Erde, Schwefel und Verlust			10	
$2Fe^2O^3,3SO^3 + 18Aq$	438	100,00	100	100,00

g. *Zweifach.* — Fügt man zu einer ziemlich concentrirten Lösung des dreifach-schwefelsauren Eisenoxyds so lange Kalkhydrat, oder kohlensauren Kalk, bis das niederfallende halbsaure Salz sich nicht wieder lösen will, und filtrirt rasch, so hält das dunkelbraune Filtrat zweifach-saures Salz. Man kann auch die concentrirte Lösung des dreifach-sauren Salzes mit kaltgefälltem (heifsgefälltes löst sich nicht) halbsauren Salz [230] schütteln; doch löst sich hierbei nicht genug halbsaures Salz, um alles dreifach-saure in zweifach-saures zu verwandeln. Der gelbe Ueberzug, mit welchem sich die der Luft dargebotenen Krystalle des Eisenvitriols bedecken, ist dasselbe Salz; die Lösung eines solchen Vitriols in kaltem Wasser setzt daher beim Erhitzen viel halbsaures Salz ab. — Beim freiwilligen Verdunsten lässt die Lösung eine gummiähnliche gelbbraune Masse. Sich selbst überlassen zerfällt sie zum Theil in niederfallendes halbsaures und gelöst bleibendes dreifachsaures Salz, jedoch um so unvollständiger, je concentrirter sie ist. Zur völligen Zersetzung ist Siedhitze nöthig. — Dieses Salz ist mit schwefelsaurem Ammoniak oder Kali zu Doppelsalzen verbindbar, und treibt aus den Verbindungen dieser schwefelsauren Alkalien mit dreifachschwefelsaurem Eisenoxyd dieses aus. MAUS (*Pogg.* 11, 77).

			MAUS.
Fe^2O^3	78	49,37	49,9
$2SO^3$	80	50,63	50,1
$Fe^2O^3,2SO^3$	158	100,00	100,0

Hierher gehört auch ein Eisenerz aus Chili, Provinz Coquimbo [Stypticit. HAUSMANN. L.], welches in schmutzig-gelbgrünen, seidenglänzenden, excentrisch faserigen, kugelförmigen Ueberzügen vorkommt. Kaltes Wasser zersetzt es allmälig, kochendes rascher, unter Abscheidung von Oxyd [oder halbsaurem Salz?] H. ROSE (*Pogg.* 27, 310).

			H. ROSE.	Oder:
Fe^2O^3	78	31,45	28,11	31,44
$2SO^3$	80	32,26	27,82	31,12
10HO	90	36,29	33,48	37,44
$CaO,SO^3 + 2Aq$	.	.	5,86	
$MgO,SO^3 + 7Aq$	.	.	3,63	
SiO^2	.	.	1,43	
$Fe^2O^3,2SO^3 + 10Aq$	248	100,00	100,33	100,00

Ein anderes Erz, eben daher, in dünnen 6seitigen Tafeln, oder körnig, gelb, durchscheinend, hält mehr als 2 und weniger als 3 At. Schwefelsäure auf 1 Eisenoxyd, nämlich: 2,64 Proc. Bittererde, 26,11 Eisenoxyd, 1,95 Alaunerde, 39,60 Schwefelsäure, 29,67 Wasser und 1,37 Kieselerde. H. ROSE.

[Ist die Bittererde als einfach-schwefelsaures und die Alaunerde als dreifach-schwefelsaures Salz mit dem gewöhnlichen Wassergehalt beigemengt, so entspricht die Zusammensetzung der Formel $2Fe^2O^3,5SO^3+18$ Aq. Rammelsberg (*Handwörterbuch* 202).

Das *Misy*, welches sich im Rammelsberge bei Goslar in kleinen dunkelschwefelgelben, durch eine saure, freie Schwefelsäure enthaltende Feuchtigkeit zusammengehaltenen, unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln findet, unterscheidet sich hiervon nur durch den Wassergehalt. Reines kaltes Wasser zersetzt es allmälig, schwefelsäurehaltiges nicht. Kochendes Wasser verwandelt es in ein rothgelbes Pulver (halbsaures Salz?). List (*Ann. Pharm.* 74, 239).

			List.	Oder:
$2Fe^2O^3$	156	38,65	30,02	40,62
$5SO^3$	200	48,34	34,59	47,08
6HO	54	13,01	8,61	12,30
ZnO,SO^3+7Aq	.	.	8,81	
MgO,SO^3+7Aq	.	.	17,31	
KO,SO^3	.	.	0,56	
$2Fe^2O^3,5SO^3+6Aq$	410	100,00	100,00	100,00 L.]

h. *Dreifach.* — *Sogen. neutrales schwefelsaures Eisenoxyd.* — Eisenvitriolauflösung, der Luft ausgesetzt oder mit Salpetersäure gekocht, und durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen zur Trockne von derselben befreit, zerfällt in halbschwefelsaures Eisenoxyd und in auflösliches dreifach-saures; ist die Vitriollösung zuvor mit halb soviel Schwefelsäure versetzt, als sie bereits enthält, so geht sie völlig in dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd über. Durch Behandeln eines der basischeren Salze oder des Eisenoxyds mit verdünnter Schwefelsäure, oder von Eisenfeile oder Eisenvitriol mit überschüssigem Vitriolöl bis zum Verdampfen des Ueberschusses und Auflösen in Wasser erhält man dieselbe Lösung. 30 Pfund Eisenoxydhydrat, 70 Pf. rothes Oxyd und 150 Pf. Vitriolöl, in einem eisernen Kessel erhitzt, kommen in heftiges Erglühen unter Entwicklung von Vitriolöldampf und Herumschleudern der Masse. Prückner (*Schw.* 66, 296). — Die gelbbraune, stark Lackmus röthende Flüssigkeit wird beim Abdampfen zu einem braungelben Syrup, [231] welcher bei längerem Aufbewahren zu einer theils blassgelben, theils weifsen Masse von undeutlich krystallisirtem gewässerten Salz gesteht. Die von Hausmann und Sylvester (*Ann. Phil.* 13, 298 u. 460) aus der Lösung erhaltenen farblosen regelmäfsigen Oktaeder waren wahrscheinlich Ammoniak-Eisenalaun oder Kali-Eisenalaun. Forchhammer (*Ann. Phil.* 21, 409). Bei weiterem Abdampfen bleibt eine braune harzähnliche Masse, welche bei völliger Entwässerung in schmutzig-weifses trocknes Salz übergeht. Die harzähnliche Masse ist schwierig zu trocknen; aber noch heifs mit etwas Wasser gemengt, erstarrt sie plötzlich und lässt sich dann leicht bei gelinder Wärme trocknen. Wittstein (*Repert.* 63, 223). — Das trockne Salz ist ein weifses Pulver; wegen seiner langsamen Löslichkeit schmeckt es schwach, aber nach der Auflösung in Wasser stark eisenhaft. Dasselbe entwickelt bei stärkerem Erhitzen wasserfreie Schwefelsäure. — Es zieht langsam aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliefst endlich zu einer braunen Flüssigkeit. Es löst sich durchaus nicht in Vitriolöl, durch welches es aus der concentrirteren wässrigen Lösung als entwässertes weifses Salz gefällt wird. — Die concentrirte wässrige Lösung trübt sich nicht beim Sieden; aber je verdünnter sie ist, desto mehr, und bei um so schwächerem Erwär-

men, und setzt drittelsaures Salz ab. Die Lösung von 1 Th. Salz in 100 Wasser fängt bei 95° an sich zu trüben und setzt beim Sieden ungefähr $^1/_3$ sämmtlichen Eisenoxyds als drittelsaures Salz ab; bei 200 Th. Wasser sind diese Zahlen: 70° und $^1/_2$; bei 400 Wasser: 59° und $^3/_4$; bei 800 Wasser: 50° und $^7/_8$; bei 1000 Wasser: 47,5° und $^9/_{10}$. Th. Scheerer (*Pogg.* 44, 453). — Bei der Digestion der Lösung mit Eisenfeile entsteht Eisenvitriol; doch entwickelt sich auch Wasserstoffgas unter Fällung von basischem Oxydsalz. Berzelius. Beim Kochen der Lösung mit Silber entsteht schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Silberoxyd; aber beim Erkalten der Flüssigkeit fällt das Silber wieder nieder unter Wiedererzeugung des Eisenoxydsalzes. (*Schema* 94). — Die Lösung, mit Kochsalz versetzt, entwickelt bei 60° Salzsäure, und nach dem Abdampfen zur Trockne bei weiterem Erhitzen unter Luftzutritt Chlor, während schwefelsaures Natron nebst freiem Eisenoxyd bleibt. Schafhäutl (*Ann. Pharm.* 43, 28). — Das Salz ist auch in Weingeist löslich.

			Thomson, Bussy u. Lecanu.
Fe^2O^3	78	39,39	40
$3SO^3$	120	60,61	60
$Fe^2O^3,3SO^3$	198	100,00	100

Coquimbit. Findet sich neben den 2 (III, 222) beschriebenen Eisenerzen. 6seitige entrandete Säulen, *Fig.* 137; r : σ = 151°; nach r und σ unvollkommen spaltbar, von muschligem Bruch; violett-weifs. Er scheint durch Verwitterung von Schwefelkies entstanden zu sein. Er löst sich, bis auf die Kieselerde, in Salzsäure oder in kaltem Wasser; letztere Lösung setzt beim Kochen viel Eisenoxyd ab; bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, liefert sie undeutliche Krystalle. H. Rose (*Pogg.* 27, 310).

[232]

			H. Rose.	Oder:
Fe^2O^3	78	27,08	24,11	25,24
Al^2O^3	.	.	0,92	0,96
$3SO^3$	120	41,67	41,87	43,84
$10HO$	90	31,25	28,62	29,96
CaO,SO^3+2Aq	.	.	2,24	
MgO,SO^3+7Aq	.	.	1,97	
SiO^2	.	.	0,31	
$Fe^2O^3,3SO^3+10Aq$	288	100,00	100,04	100,00

Q. *Schwefelkohlenstoff-Einfach-Schwefeleisen.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium gibt mit Eisenoxydulsalzen ein klares, tief weinrothes Gemisch, was allmälig dunkler wird, zu einer bei auffallendem Lichte tintenschwarzen Flüssigkeit; bei Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes fällt ein Theil der Verbindung als schwarzes Pulver nieder. Berzelius.

R. *Schwefelkohlenstoff-Anderthalb-Schwefeleisen.* — Eisenoxydsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen, auch nach dem Trocknen, dunkelrothen Niederschlag, von umbrabraunem Pulver. Dieser gibt bei gelindem Erhitzen zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel, und lässt Einfach-Schwefeleisen. Es ist nicht in Wasser löslich. Berzelius.

S. *Einfach-Schwefelphosphor-Einfach-Schwefeleisen.* — FeS,PS. — Feingeriebenes künstliches Achtsiebentel-Schwefeleisen, in einer Kugelröhre (III, 26) in einem Strom von Wasserstoffgas mit

Einfach-Schwefelphosphor erwärmt, nimmt denselben mit Heftigkeit auf, wobei die dunkelgelbe Farbe des Pulvers in Schwarz übergeht. Es entsteht FeS,PS, mit wenig $2FeS,PS^3$ verunreinigt. BERZELIUS.

T. *Dreifach-Schwefelphosphor-Einfach-Schwefeleisen.* — $2FeS,PS^3$. — Durch Erwärmen von gepulvertem Schwefelkies mit Einfach-Schwefelphosphor auf dieselbe Weise; die Verbindung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Einfach-Schwefelphosphors bleibt ein Klumpen, aufsen durch einen Ueberzug von P^2S,PS geröthet, innen dunkelgelb, schwach metallglänzend, etwas körnig. Die Verbindung lässt bei der Destillation 2FeS,PS als schwarzbraunen Rückstand, nicht durch Salzsäure, nur durch kochende Salpetersalzsäure zersetzbar. Auch die unzersetzte Verbindung löst sich nicht in kochender Salzsäure; an feuchter Luft zersetzt sie sich langsam mit schwachem Geruch nach Hydrothion. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 256).

			BERZELIUS.
2Fe	54	32,65	33,90
P	31,4	18,98	18,12
5S	80	48,37	47,98
$2FeS,PS^3$	165,4	100,00	100,00

[233] U. *Schwefelphosphorsaures Eisenoxyd.* — *Diadochit.* — Gleicht im Aeufsern dem Eisensinter; nierenförmig oder tropfsteinartig, schalig abgesondert, von muschligem Bruche, braungelb, etwas durchscheinend, färbt die Löthrohrflamme grün, und schmilzt unter einigem Aufblähen an den Kanten und Ecken zu einem schwarzen, wenig magnetischen Schmelz. BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 10, 503), PLATTNER (*Rammelsberg. Handwörterb. d. Min.* Suppl. 1, 45). Kochendes Wasser zieht aus dem gepulverten Mineral 12,6 Proc. Schwefelsäure, ohne alles Eisenoxyd; 2,3 Proc. Säure bleiben zurück. RAMMELSBERG (ebendas.). Er scheint zu sein: $(Fe^2O^3,2PO^5 + 8Aq) + 4(Fe^2O^3,SO^3 + 6Aq)$.

	Diadochit.		PLATTNER.
$5Fe^2O^3$	390	39,77	39,69
$2PO^5$	142,8	14,56	14,81
$4SO^3$	160	16,31	15,15
32HO	288	29,36	30,35
	980,8	100,00	100,00

Eisen und Selen.

A. *Selen-Eisen.* — Selendämpfe, über heifse Eisenfeile geleitet, verbinden sich damit unter beträchtlicher Feuerentwicklung; beim Erhitzen von Eisenfeile mit Selenpulver geht die Verbindung unvollständig und ohne Feuer vor sich. — Gelblichgrau, metallglänzend, hart, spröde, von körnigem Bruche, in der Hitze für sich nicht schmelzend, aber zusammenbackend. Schmilzt vor dem Löthrohre, unter Entwicklung von Selensuboxyd, zu einer schwarzen, spröden Kugel von muschligem Bruch, welches selenigsaures Eisenoxydul zu sein scheint. Löst sich in Salzsäure, unter Entwicklung von Hydroselengas, auf; ist die Salzsäure lufthaltig, oder ist Luft zugegen, so erfolgt rothe Trübung von abgeschiedenem Selen; zugleich entwickelt sich noch ein anderes, sehr übelriechendes, nicht von Wasser und wässrigen Alkalien absorbirbares, das salpetersaure Quecksilberoxydul schwarz fällendes Gas.

Das gepulverte Seleneisen verwandelt sich beim Erhitzen mit mehr Selen, durch Aufnahme desselben, in ein bräunliches Pulver, welches nicht in Salzsäure löslich ist, und das überschüssige Selen in starker Rothglühhitze verliert. BERZELIUS.

B. *Selenigsaures Eisenoxydul.* — Die selenige Säure greift das Eisen kaum an; sie überzieht es mit einer kupferrothen Haut von Selen. — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. — Weifser Niederschlag, der sich an der Luft erst grau, dann gelb färbt. — Löst sich im frischgefällten Zustande in Salzsäure als Eisenoxyd und selenige Säure, während ein Theil des Selens abgeschieden wird.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen von a in seleniger Säure, woraus es sich bald absetzt. Wenig in Wasser löslich; die Auflösung gibt beim Erhitzen einen braunen Niederschlag, der ein Gemenge von Selen und von selenigsaurem Eisenoxyd ist. BERZELIUS.

[234] C. *Selenigsaures Eisenoxyd.* — a. *Anderthalb.* — Durch Digestion von b oder c mit Ammoniak. Nicht in Wasser löslich, geht jedoch mit demselben durch das Filter. Enthält ungefähr 48 Oxyd auf 52 Säure, die in der Hitze völlig entweicht.

b. *Dreifach.* — Durch doppelte Affinität. — Weifses Pulver, wird durch Trocknen etwas gelblich. Liefert in der Hitze Wasser, wird roth und verliert dann alle Säure.

c. *Sechsfach.* — Krystallisirt aus einer Lösung des Eisens in einem überschüssigen Gemisch von kochender Salpeter- und seleniger Säure beim Erkalten in pistaciengrünen Blättern, welche in der Hitze ihr Wasser verlieren, worauf sie schwarz und beim Erkalten roth erscheinen, und welche dann alle selenige Säure entwickeln, Eisenoxyd lassend. Nicht in Wasser, mit pomeranzengelber Farbe in Salzsäure löslich. BERZELIUS.

Eisen und Iod.

A. *Einfach-Iod-Eisen.* — 1. Beide Stoffe vereinigen sich leicht, unter geringer Wärmeentwicklung, zu einer braunen, in der Rothglühhitze schmelzenden, bei höherer Temperatur verdampfbaren Masse. GAY-LUSSAC, H. DAVY. — 2. Als SERULLAS durch einen glühenden Flintenlauf, welcher Kohle enthielt, Ioddampf und Wasserdampf leitete, so erhielt er sehr glänzende, der Goldfeile ähnliche Krystalle, welche Iod und Eisen enthielten. — 3. Durch Digestion von 1 Th. Eisen mit 2 Iod nebst Wasser, und Einkochen des erhaltenen wässrigen Iodeisens in einem Glaskolben, welcher einen Eisendraht hält, erhält man eine stahlgraue Masse von blättrigem Bruche, bei 177° schmelzend, von scharfem und schrumpfendem Geschmack, blofs im feuchten Zustande nach Iod riechend. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft wird sie unter Verdampfung des Iods zu Eisenoxyd. TODD THOMSON.

Gewässertes Einfach-Iodeisen oder *Hydriod-Eisenoxydul.* — Die wässrige Lösung, im Wasserbade abgedampft, liefert dunkelgrünbraune rhombische Krystalle, welche bei stärkerem Erhitzen an der Luft Wasser und Iod entwickeln und Eisenoxyd lassen. J. D. SMITH (*Phil. Mag. J.* 7, 156; auch *N. Br. Arch.* 5, 56). Die wässrige Lösung, in einer Retorte eingekocht, bis sie schäumt und Oelconsistenz erhalten hat, gesteht zu einer grünschwarzen Krystallmasse, aus grünen Krystallen bestehend, welche

sich selbst in verschlossenen lufthaltigen Gefäfsen höher oxydiren. KERNER (*Ann. Pharm.* 29, 183). — Die Krystallmasse ist grauschwarz, strahlig, und liefert ein blaugrünes Pulver, welches, in einer verschlossenen Flasche 4 Monate lang aufbewahrt, sich mit Blättern von Iod bedeckt, und sich dann nur noch theilweise, mit schwarzbrauner Farbe, in Wasser löst, während Eisenoxyd ungelöst bleibt. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 329).

Trocken.			Krystallisirt.			SMITH.
Fe	27	17,65	Fe	27	13,64	14,14
J	126	82,35	J	126	63,64	63,64
			5HO	45	22,72	22,22
FeJ	153	100,00	+ 5Aq	198	100,00	100,00

[235] *Wässriges Einfach-Iodeisen* oder *wässriges Hydriod-Eisenoxydul.* — 1 Th. Eisen mit 2 bis 3 Th. Iod und mit Wasser zusammengebracht, liefert unter Wärmeentwicklung eine blass blaugrüne Lösung. Dieselbe nimmt unter Bildung von Eisenoxyd, welches etwas basisches Salz absetzt, und unter Freiwerden von Iod schnell den Sauerstoff der Luft auf. Diese Neigung zur Oxydation wird durch Zusatz von Zucker, dessen Menge die zweifache des Iods beträgt, und Abdampfen bis zur Syrupdicke fast ganz gehoben. FREDERKING.

Es scheint kein *Anderthalb-Iodeisen* oder *Dreifach-Hydriod-Eisenoxyd* zu geben:

1. Hat man 2 Th. in Wasser vertheiltes Iod mit Eisen gesättigt, und fügt zu dem blassgrünen Filtrat (welches noch mehr als 1 At. Iod aufzulösen vermag) 1 Th. Iod, so entsteht ein dunkelrothbraunes, stark nach Iod riechendes Gemisch, welches wohl nur als eine Auflösung von Iod in wässrigem Einfach-Iodeisen [als hydriodiges Eisenoxydul] zu betrachten ist, und die Reactionen eines Eisenoxydulsalzes zeigt: Mit ätzenden Alkalien grüner Niederschlag, mit kohlensauren grüner, bald rothbraun werdender; mit Schwefelcyankalium keine Färbung (bei Zusatz von salzsaurem Eisenoxyd sogleich rothe); mit Stärkmehl blaue Färbung; jedoch mit Einfach-Cyaneisenkalium blauer Niederschlag. Beim Abdampfen lässt das Gemisch unter Iodverlust eine braunrothe Masse. KERNER (*Ann. Pharm.* 30, 117). — Der Niederschlag durch Einfach-Cyaneisenkalium ist erst hellblau, wird dann [durch das freie Iod?] dunkelblau; Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt sogleich einen dunkelblauen Niederschlag. Die Lösung, bis zur Syrupdicke abgedampft, wobei Iod entweicht, krystallisirt beim Erkalten in sehr zerfliefslichen rothbraunen Nadeln, aus welchen Wasser, unter Rücklassung von Eisenoxyd, iodhaltendes Einfach-Iodeisen auszieht. OBERDÖRFFER (*N. Br. Arch.* 22, 296). — 2. Wässriges Hydriod, aus 126 Th. Iod bereitet, mit überschüssigem frischgefällten Eisenoxydhydrat gelinde erwärmt, löst 62,56 Th. trocknes Oxyd. Die Lösung riecht nach Iod, und zeigt die unter (1) angeführten Reactionen; es scheint sich also ein Theil des Eisenoxyds mit dem Hydriod in Einfach-Iodeisen, freies Iod und Wasser zu zersetzen. KERNER. [Für die Formel $Fe^2O^3 + 3HJ = 2FeJ + J + 3HO$ ist die Menge des nach KERNER sich lösenden Eisenoxyds zu beträchtlich.] — Die gelbrothe Lösung des Eisenoxyds in wässrigem Hydriod zerfällt beim Erwärmen zum Theil in Einfach-Iodeisen und freies Iod. LASSAIGNE (*J Chim. med.* 5, 333). — 3. Das wässrige Einfach-Iodeisen setzt an der Luft Eisenoxyd ab; aber die übrige Flüssigkeit hält kein Anderthalb-Iodeisen, sondern, nach der Fällung mit Alkalien zu urtheilen, Einfach-Iodeisen, nebst freiem Iod. P. SQUIRE (*Phil. Mag. J.* 9, 79).

Nach BERZELIUS ist das braune Pulver, welches sich beim Aussetzen des wässrigen Einfach-Iodeisens an die Luft absetzt, nicht reines Eisenoxyd, sondern ein basisches Salz.

B. *Iodsaures Eisenoxydul?* — Eisen löst sich in verdünnter oder concentrirter Iodsäure ohne Brausen; beim Kochen der Lösung fällt ein weifses Pulver nieder. A. CONNELL (*N. Ed. Phil. J.* 11, 72). — Iodsaures Kali fällt Eisenvitriollösung gelbweifs. PLEISCHL. Der Niederschlag ist in überschüssiger Eisenvitriollösung löslich; daher entsteht erst bei gröfseren Mengen von iodsaurem

Kali ein bleibender, schmutzig fleischrother Niederschlag. Derselbe schmeckt schrumpfend eisenhaft. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Vitriollösung; letztere Lösung lässt beim Kochen, unter Freiwerden von Iod, basisch-iodsaures Eisenoxyd fallen. GEIGER (*Mag. Pharm.* 29, 253). — Der Niederschlag, welchen iodsaures Kali mit Eisenvitriol erzeugt, ist anfangs weifs, wird aber unter Freiwerden von Iod und Zunahme bald gelb, dann zu braunem basisch-iodsauren Eisenoxyd; die übrige gelbgefärbte Flüssigkeit setzt beim Kochen noch mehr ab, und hält jetzt Hydriod. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 559). [236] — Mit salzsaurem Eisenoxydul gibt iodsaures Kali einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Chlorentwicklung bräunt. SIMON.

C. *Iodsaures Eisenoxyd.* — a. *Basisch.* — Fällt beim Erhitzen des Gemisches von iodsaurem Kali und Eisenvitriol als gelbbraunes Pulver von schrumpfendem Eisengeschmack nieder. Verpufft beim Erhitzen mit Papier unter Bildung von Ioddampf. GEIGER. — Der in der Kälte bei längerem Stehen des Gemisches gebildete hellbraune Niederschlag löst sich in Salzsäure unter starker Chlorentwicklung, worauf Ammoniak ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Iodstickstoff fällt, nach dem Trocknen heftig verpuffend. Löst sich leicht in Salpetersäure zu einer Flüssigkeit, welche kein Hydriod enthält, da sie mit salpetersaurem Silberoxyd einen völlig in Ammoniak löslichen, starken Niederschlag erzeugt. Der hellbraune Niederschlag enthält 19,28 Proc. Oxyd, 70,73 Iodsäure und 9,99 Wasser, ist also $3Fe^2O^3,5JO^5 + 15Aq$. RAMMELSBERG. [Noch genauer der Analyse entsprechend ist die Formel $4Fe^2O^3,7JO^5 + 18Aq$, doch sind beide Formeln unwahrscheinlich.]

b. *Zweifach.* — Iodsäure und iodsaures Kali gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen weifsen, in überschüssigem salzsauren Eisenoxyd löslichen Niederschlag. PLEISCHL. Derselbe ist nach dem Waschen und Trocknen schmutzig-weifs, von schwachem Eisengeschmack, zerfällt beim Erhitzen in Ioddampf und Eisenoxyd, verpufft beim Erhitzen mit Kohlenpulver unter violettem Lichte, und löst sich leicht in salzsaurem Eisenoxyd und in 500 Th. kaltem Wasser; letztere Lösung ist farblos und bräunt sich etwas beim Erhitzen unter Absatz weniger Flocken. GEIGER. — Der mit iodsaurem Natron und schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak erhaltene Niederschlag ist gelbweifs, nach dem Trocknen mit einem Stich ins Röthliche, zerfällt beim Glühen in Sauerstoffgas, Ioddampf und Eisenoxyd, und löst sich schwer in Salpetersäure. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
Fe^2O^3	78	16,18	15,92
$2JO^5$	332	68,88	69,37
$8HO$	72	14,94	14,71
$Fe^2O^3,2JO^5 + 8Aq$	482	100,00	100,00

D. u. E. *Ueberiodsaures Eisenoxydul* und *Eisenoxyd.* — Einfach-iodsaures Natron gibt mit Eisenoxydulsalzen und mit Eisenoxydsalzen gelbweifse, in verdünnter Salpetersäure lösliche Niederschläge. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 260).

Eisen und Brom.

A. *Einfach-Bromeisen.* — Das Brom wirkt in der Kälte nicht auf Eisen. BERTHEMOT. — 1. Schwach glühender Eisendraht, über welchen man Bromdampf leitet, schmilzt unter heftigem Erglühen zu gelb-

lichem Einfach-Bromeisen von krystallischem Bruche zusammen. LIEBIG (*Schw.* 48, 107). Eisenfeile [237] backt hierbei zu einer graulichen Masse zusammen, welche mit goldgelben, sublimirbaren Schuppen von [Anderthalb-?] Bromeisen bedeckt ist. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 391; auch *J. Pharm.* 16, 657). — 2. Beim Erhitzen von Eisenfeile mit Hydrobrom-Ammoniak bleibt, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Ammoniak, sehr schwer schmelzbares Bromeisen. LÖWIG. — 3. Die Lösung von überschüssigem Eisen in Brom und Wasser lässt nach dem Abdampfen das trockne Bromeisen. BERTHEMOT. — Das Bromeisen gibt, bei Luftzutritt geglüht, sublimirtes Anderthalb-Bromeisen, während Eisenoxyd bleibt. LÖWIG.

Wässriges Einfachbromeisen oder Hydrobrom-Eisenoxydul. Durch Auflösen des Bromeisens in Wasser, oder des Eisens in Brom und Wasser, oder in wässrigem Hydrobrom, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt, erhält man eine blassgrüne Lösung, welche, nach dem Abdampfen erkältet, rhombische Tafeln von sechsfach-gewässertem Bromeisen liefert, und welche sich an der Luft unter Absetzen von Eisenoxyd-Anderthalb-Bromeisen bräunt. LÖWIG.

	Trocken.		BERTHEMOT.		Krystallisirt.	
Fe	27	25,62	26,04	Fe	27	16,94
Br	78,4	74,38	73,96	Br	78,4	49,18
				6HO	54	33,88
FeBr	105,4	100,00	100,00	+6Aq	159,4	100,00

B. *Anderthalb-Bromeisen.* — 1. Man erhitzt Einfach-Bromeisen mit Brom. LÖWIG. — 2. Man dampft die Lösung des Eisens in überschüssigem Bromwasser zur Trockne ab. LIEBIG. — Braunroth; schmilzt bei mäfsiger Hitze und sublimirt sich beim Erhitzen einem Theil nach in Musivgold-ähnlichen Blättchen, während ein anderer in Bromdampf und zurückbleibendes Einfach-Bromeisen zerfällt. LÖWIG.

Wässriges Anderthalb-Bromeisen oder *Hydrobrom-Eisenoxyd.* — Das Anderthalb-Bromeisen zerfliefst an der Luft. LIEBIG. Dieselbe Lösung erhält man durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in wässrigem Hydrobrom, oder durch Versetzen des wässrigen Einfach-Bromeisens mit Brom. Die Lösung, welche viel dunkler gelbbraun ist, als die des Anderthalb-Chloreisens, und stark eisenhaft schmeckt, setzt beim Abdampfen unter Entwicklung von Hydrobrom die folgende Verbindung ab, liefert, bis zu einem Syrup concentrirt, keine Krystalle, und lässt, völlig abgedampft, ein braunrothes Gemenge von der folgenden Verbindung und Anderthalb-Bromeisen, welches letztere sich durch Erhitzen sublimiren lässt. LÖWIG.

C. *Eisenoxyd-Anderthalb-Bromeisen.* — Fällt beim Abdampfen des wässrigen Anderthalb-Bromeisens oder beim Versetzen desselben mit einer ungenügenden Kalimenge, oder beim Aussetzen des wässrigen Einfach-Bromeisens an die Luft nieder. Entwickelt in der Hitze das Anderthalb-Bromeisen, während Eisenoxyd bleibt. LÖWIG.

[238] Wässriges Brom verwandelt Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat und sich lösendes Bromeisen; von Eisenoxyd löst es keine Spur. BALARD.

Bromsaures Eisenoxydul scheint es nicht zu geben. Eisenvitriol gibt mit bromsaurem Kali einen braunrothen, in mehr Wasser mit braunrother Farbe löslichen Niederschlag. LÖWIG. Dieser ist basisch-schwefelsaures Eisenoxyd,

und die Flüssigkeit hält freies Brom. RAMMELSBERG. Bromsaures Kali gibt mit salzsaurem Eisenoxydul ohne Fällung ein dunkleres, beim Erhitzen dunkelbraun werdendes Gemisch. SIMON.

D. *Bromsaures Eisenoxyd.* — Frischgefälltes Eisenoxydhydrat liefert mit wässriger Bromsäure eine rothgelbe Lösung, welche, unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunstet, sich mehr grünlich färbt und, ohne Krystalle zu liefern, einen Syrup, dann beim Verdunsten im Wasserbade eine braune Masse lässt, aus welcher Wasser den geringeren Theil mit gelblicher Farbe löst, während das meiste als *fünftelsaures Salz* ungelöst bleibt. Dieses entwickelt beim Glühen Wasser, Sauerstoffgas und Bromdampf, und lässt schwarzes Eisenoxyd; es löst sich in Salpetersäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 68).

			RAMMELSBERG.
$5Fe^2O^3$	390	50,10	50,89
BrO^5	118,4	15,21	
30HO	270	34,69	33,73
$5Fe^2O^3,BrO^5+30Aq$	778,4	100,00	

Eisen und Chlor.

A. *Einfach-Chloreisen.* — 1. Die Lösung des Eisens in Salzsäure wird bei abgehaltener Luft eingekocht, und bis zur Entwässerung erhitzt. In einer an einem Ende verschlossenen, am andern in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre; oder in einem Strom von Wasserstoffgas. — 2. Man leitet Chlorgas durch einen glühenden, mit Drehspänen gefüllten Flintenlauf, der sogleich bei seinem Austritt aus dem Ofen mit einem Vorstofse in Verbindung steht, in welchem sich das Chloreisen sublimirt. — 3. Man leitet salzsaures Gas über glühende Eisenfeile. — 4. Beim Erhitzen von Eisenfeile mit Salmiak bleibt Einfach-Chloreisen im Rückstande.

Nach (1) weifs, CHEVREUL, ohne Metallglanz, undurchsichtig, von blättrigem Gefüge; schmilzt in der Rothglühhitze, verdampft noch nicht bei dem Schmelzpuncte des Glases, J. DAVY (*Schw.* 10, 326). — Nach (2) kleine, weifse Schuppen. THENARD (Dessen *Traité*). — Nach (3) weifse, talkartige Schuppen. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 582). — Nach (4) erhielt PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 399) eine aus zarten, weifsen, seidenglänzenden Blättchen bestehende Masse, in Wasser unter Wärmeentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, die sich erst an der Luft grünte und die durch Ammoniak schwarz gefällt wurde.

[239]

			J. DAVY.
Fe	27	43,27	46,57
Cl	35,4	56,73	53,43
FeCl	62,4	100,00	100,00

Wird beim Glühen in einem Strom von Sauerstoffgas oder mit chlorsaurem Kali in Eisenoxyd und Chlorgas zersetzt. GAY-LUSSAC. Verwandelt sich, bei mäfsigem Luftzutritt erhitzt, durch Abtreten von $^1/_3$ seines Eisens an den Sauerstoff, in sich sublimirendes Anderthalb-Chloreisen und in zurückbleibendes Eisenoxyd. $6FeCl + 3O = 2Fe^2Cl^3 + Fe^2O^3$. — Entwickelt, in der Rothglühhitze mit Wasserdampf in Berührung, salzsaures und Wasserstoff-Gas und wird zu Eisenoxyd-Oxydul. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 22, 424). — $3FeCl + 4HO = Fe^3O^4 + 3HCl + H$.

— Bildet mit Phosphorwasserstoffgas schon in der Kälte salzsaures Gas und Phosphoreisen. H. Rose (*Pogg.* 24, 301). — Wird schon durch kaltes Vitriolöl, unter heftigem Aufbrausen, in salzsaures Gas und Eisenvitriol zersetzt. A. Vogel. Liefert beim Glühen mit Schwefel kein Schwefeleisen. A. Vogel.

Vierfach-gewässertes Einfach-Chloreisen oder *dreifach-gewässertes salzsaures Eisenoxydul.* — Durch Abdampfen und Erkälten der gesättigten Lösung des Eisens in Salzsäure bei abgehaltener Luft. — Man kocht Salzsäure mit überschüssigem Eisen in einem enghalsigen Kolben bis zur völligen Sättigung und hinreichenden Concentration, wobei die Flüssigkeit bräunlichgrau und zuletzt oft, wohl durch Bildung eines fein vertheilten basischen Oxydulsalzes, blassgrau wird, und Neigung zum Schäumen erhält, daher man zuletzt nur gelinde erhitzt. Diese Lösung wird, wie beim Eisenvitriol, auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter gebracht, auf einem Trichter, dessen enger Schnabel bis auf den Boden einer zuvor mit Salzsäure ausgeschwenkten Schale reicht. Die erhaltenen Krystalle werden in der Sonne oder bei 30 bis 40° unter fleissigem Umrühren getrocknet, und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Am besten halten sie sich, wenn sie bei 50° getrocknet werden, wobei sie jedoch ein wenig verwittern. v. Bonsdorff (*Pogg.* 31, 89). — Hellblaue, durchsichtige, an den scharfen Seitenkanten abgestumpfte, schief rhombische Säulen, *Fig.* 87, ohne i- und h-Flächen, oft zu Tafeln verkürzt. Bonsdorff. [Vergl. Schabus. Sitzungsber. d. k. Akad. z. Wien 1850. 467. L.] Blassgrüne, stark abgestumpfte rhombische Oktaeder oder mit den Oktaederflächen zugespitzte rhombische Säulen, *Fig.* 42 u. 44. Reimann (*Mag. Pharm.* 17, 215). — Die Krystalle färben sich an gewöhnlicher Luft bald grasgrün; in durch Vitriolöl getrockneter Luft verwittern sie schnell zu einem weifsen Pulver. Bonsdorff. Beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. Reimann.

Löst man Eisen in starker Salzsäure, so bilden sich zu einer gewissen Zeit Krystalle, welche sich in Wasser unter Knistern und Entwicklung eines brennbaren Gases lösen. Hess (*J. pr. Chem.* 25, 126).

Krystallisirt.			Bonsdorff.	Reimann.
Fe	27	27,44	63,95	33,33
Cl	35,4	35,98		
4HO	36	36,58	36,05	
FeCl+4Aq	98,4	100,00	100,00	

[240] Auch nach Graham (*Ann. Pharm.* 29, 31) halten die Krystalle 4 At. Wasser auf 1 At. Chloreisen.

Das trockne und das gewässerte Chloreisen zerfliefst rasch an der Luft und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. 1 Th. gewässertes Salz braucht 0,68 Th. kaltes Wasser zur Lösung. Reimann.

Die wässrige Lösung des Chloreisens verschluckt gleich der des Eisenvitriols unter dunkelgrünbrauner Färbung beinah $^1/_4$ At. Stickoxydgas. 249,6 Th. (4 At.) Einfach-Chloreisen, in viel oder wenig Wasser gelöst, absorbiren 25,14 Th. Stickoxyd, und das Gemisch zeigt ähnliche Verhältnisse, wie das mit Eisenvitriol erhaltene. Peligot. — Auch das trockne Einfach-Chloreisen absorbirt etwas Stickoxydgas, unter dunklerer Färbung. 100 Th. trocknes Einfach-Chloreisen nehmen 2 bis 3,66 Th. völlig getrocknetes Stickoxydgas auf. Graham. — Viel mehr absorbirt die Lösung des trocknen Chloreisens in absolutem Weingeist, welche sich beinah schwarz färbt. Die mit Stickoxyd gesättigte Lösung von 1 Th. Chloreisen in 5 Th. Weingeist entwickelt beim Erhitzen Stickoxydgas, kommt bei 100° ins Kochen, noch den Rest des Stickoxydgases im unveränderten Zustande entwi-

ckelnd, dessen Volum das 23fache von dem des Weingeistes beträgt, und lässt nach mehrstündigem Kochen die Flüssigkeit von der Farbe, welche sie vor der Sättigung mit Stickoxydgas besafs. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* 4, 265 u. 331; auch *Schw.* 55, 200).

B. *Anderthalb-Chloreisen.* — *Eisensublimat.* — 1. Eisendraht oder eine Stahlfeder, am einen Ende mit brennendem Zunder versehen oder glühend gemacht, verbrennt im Chlorgas mit rothem Glühen zu dieser Verbindung, die sich dann sublimirt. Man kann daher Chlorgas über gelinde erhitztes Eisen leiten. — 2. Einfach-Chloreisen, in Chlorgas erhitzt, wird zu Anderthalb-Chloreisen. — 3. Beim Erhitzen von Einfach-Chloreisen in einem lufthaltenden Gefäfse sublimirt sich Anderthalb-Chloreisen, während Eisenoxyd bleibt. — 4. Beim Abdampfen des wässrigen Anderthalb-Chloreisens bleibt die trockne Verbindung, mit etwas Eisenoxyd-Anderthalb-Chloreisen gemengt; der trockne Rückstand, in einem lose verschlossenen Kolben gelinde geglüht, liefert in Blättchen sublimirtes Anderthalb-Chloreisen. — 5. Man glüht ein Gemenge von 1 Th. calcinirtem Eisenvitriol und 1 Th. Chlorcalcium in einem Kolben bis zur Sublimation des Anderthalb-Chloreisens. BAUR (*Repert.* 25, 432). — Metallglänzende, eisenschwarze, mit Regenbogenfarben spielende Tafeln, sich schon etwas über 100° verflüchtigend und sublimirend.

			J. DAVY.
2Fe	54	33,71	35,1
3Cl	106,2	66,29	64,9
Fe^2Cl^3	160,2	100,00	100,0

Gibt beim Erhitzen in Berührung mit Sauerstoffgas Eisenoxyd und Chlorgas, und, mit Wasserdampf, Eisenoxyd und salzsaures Gas. GAY-LUSSAC. Verhält sich gegen Vitriolöl und gegen Schwefel gleich dem Einfach-Chloreisen. A. VOGEL.

Gewässertes Anderthalb-Chloreisen oder *salzsaures Eisenoxyd.* — [241] Das Anderthalb-Chloreisen löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, und zerfliefst an der Luft. Die durch Zerfliefsen an der Luft erhaltene Flüssigkeit ist das *Eisenöl, Oleum Martis.* — Dieselbe Lösung erhält man nach folgenden Weisen: 1. Man löst Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat in kochender Salzsäure. Hierzu dient auch feingepulverter reiner Blutstein. MOHR. Das Filtrat ist durch Abdampfen von etwa überschüssiger Säure zu befreien. — 2. Man löst in einer bestimmten Menge von Salzsäure Eisen bis zur Sättigung, fügt zu der erhaltenen und abfiltrirten Lösung halb soviel Salzsäure, als sie enthält, erhitzt sie in einem geräumigen Gefäfse bis zum Kochen und fügt so lange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, bis die durch verschlucktes Salpetergas entstandene dunkelbraune Färbung einer gelbbraunen Platz gemacht hat, und weiterer Zusatz von Salpetersäure keine Salpetergasentwicklung mehr bewirkt. Das Gemisch steigt, besonders gegen das Ende der Oxydation, wobei sich alles absorbirt gewesene Stickoxyd entwickelt, leicht über. — Auch kann man Eisen sogleich in Salpetersalzsäure lösen, wobei jedoch das Verhältniss der Säuren nicht genau zu treffen ist. — 3. Man leitet durch mit Eisen gesättigte wässrige Salzsäure gewaschenes Chlorgas, so lange dieses verschluckt wird. — Die dunkelbraune, sehr herbschmeckende, die Haut gelb färbende Flüssigkeit liefert beim Abdampfen und Erkälten Krystalle von zweierlei Wassergehalt:

a. *Fünffach-gewässert.* — 1. Man dampft die Flüssigkeit bis zu einem Syrup ab, versetzt sie mit wenig, concentrirter Salzsäure, um das niedergefallene Eisenoxyd-Anderthalb-Chloreisen wieder zu lösen, und überlässt sie in der Kälte sich selbst. STEIN (*Repert.* 13, 264). — 2. Man schmelzt die Krystalle b und dampft so weit ab, dass die Flüssigkeit beim Abkühlen ganz fest wird, ersetzt die verlorne Salzsäure und lässt erkalten. FRITZSCHE. — 3. Die Krystalle b, unter eine lufthaltende Glocke neben Vitriolöl gestellt, zerfliefsen bald zu einer dicken Flüssigkeit, in welcher sich dann grofse Krystalle bilden, bis Alles in diese übergegangen ist. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 18, 479). — Morgenrothe Tafeln, STEIN; grofse dunkelrothgelbe Krystalle, leicht schmelzbar, bei +42° wieder erstarrend; sie ziehen das Wasser der Luft begierig und unter Wärmeentwicklung an. FRITZSCHE.

			FRITZSCHE, im Mittel.
2Fe	54	26,32	27,42
3Cl	106,2	51,75	50,72
5HO	45	21,93	21,86
Fe^2Cl^3+5Aq	205,2	100,00	100,00

Beim Zusammenschütteln der Krystalle a und b entsteht unter geringer Temperaturerniedrigung eine Flüssigkeit, wie man sie durch unvollkommenes Abdampfen der Krystalle b erhält, welche sich mit Wasser stark erhitzt. FRITZSCHE. 1 At. Anderthalb-Chloreisen, in 9 At. Wasser gelöst, liefert eine Flüssigkeit, welche mit dem durch Zerfliefsen an der Luft erhaltenen *Oleum Martis* der älteren Chemiker übereinkommt, von 1,545 spec. Gew., nicht krystallisirend. KINAST. Hiernach sind 2 Auflösungen des Anderthalb-Chloreisens in Wasser zu unterscheiden; eine, [242] welche mehr als 5 und weniger als 12 At. Wasser hält, und eine mit mehr als 12 At. Wasser.

b. *Zwölffach-gewässert.* — Anderthalb-Chloreisen zerfliefst an der Luft schnell, krystallisirt dann zu diesem Salze, und zerfliefst dann viel langsamer. KINAST (*Kastn. Arch.* 20, 281). Auch schiefst dieses Salz langsam aus der nicht zu weit abgedampften wässrigen Lösung an, indem von einzelnen Puncten aus feine Strahlen nach allen Richtungen auslaufen, blass pomeranzengelbe, undurchsichtige, halbkugelförmige Warzen bildend, in welche endlich sämmtliche Flüssigkeit übergeht. — Hat man zu weit abgedampft, so krystallisirt der Syrup erst bei längerem Aussetzen an die Kellerluft, welcher er Wasser entzieht. MOHR (*Ann. Pharm.* 29, 173). — Eine solche Krystallmasse, ½ Jahr in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, zeigte sich in braunrothe durchsichtige rhombische Tafeln [des Salzes a?] verwandelt, von wenig Flüssigkeit umgeben. WINCKLER (*Repert.* 67, 150).

			FRITZSCHE, im Mittel.	MOHR.
2Fe	54	20,13	21,57	20,59
3Cl	106,2	39,60	39,07	39,23
12HO	108	40,27	39,36	40,18
Fe^2Cl^2+12Aq	268,2	100,00	100,00	100,00

Wässriges Anderthalb-Chloreisen oder *wässriges dreifach-salzsaures Eisenoxyd.* — Das Salz b zerfliefst langsam an der Luft. Die wässrige Lösung verliert bei jedesmaligem Abdampfen etwas Salzsäure unter Absatz von Eisenoxyd-Anderthalb-Chloreisen, und lässt bei völligem Austrocknen, wobei noch mehr Salzsäure nebst etwas Anderthalb-Chloreisen entweicht, ein Gemenge von Anderthalb-Chloreisen mit

Eisenoxyd-Anderthalb-Chloreisen. — Silber verwandelt sich in der Lösung, unter Bildung von Einfach-Chloreisen, zuerst in schwarzes, dann in weifses Chlorsilber. WETZLAR.

Auch in Weingeist und Aether ist das Anderthalb-Chloreisen löslich; doch wird es, besonders durch den Aether, im Lichte oder in der Wärme in Einfach-Chloreisen verwandelt. — Die Lösung des Anderthalb-Chloreisens in wenig 96procentigem Weingeist bleibt bei —7,5° flüssig, erstarrt aber beim Umrühren mit dem Glasstabe augenblicklich zu einer festen gelben Krystallmasse, wobei die Temperatur auf +19° steigt. WINCKLER.

C. *Eisenoxyd-Anderthalb-Chloreisen,* oder *basisch-salzsaures Eisenoxyd.* — a. *Lösliches.* — Fügt man zu wässrigem Anderthalb-Chloreisen so lange frischgefälltes Eisenoxydhydrat, als es sich löst, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit von 1,017 spec. Gew. Sie trübt sich nicht beim Kochen, Verdünnen oder Abdampfen zur Trockne; aber mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, lässt sie das meiste Oxyd als basische Verbindung fallen, und mit Einfach-Cyaneisenkalium gibt sie einen dunkelblaugrünen Niederschlag. — Eine Probe dieser Flüssigkeit liefert beim Fällen mit Kali 155 Th. Eisenoxyd, hierauf beim Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd (nach Zusatz von Salpetersäure) 60 Th. Chlorsilber [hiernach wäre diese Verbindung vielleicht $14Fe^2O^3+Fe^2Cl^3$]. Fügt man zu der Flüssigkeit mehr Oxydhydrat, als sie aufzunehmen vermag, so geht die lösliche Verbindung mit demselben [243] in die unlösliche über. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 406; auch *Br. Arch.* 39, 39.)

b. *Unlösliches.* — Fällt beim Versetzen des salzsauren Eisenoxyds mit einer unzureichenden Menge eines Alkali's, oder beim Abdampfen desselben, oder beim Aussetzen des einfach-salzsauren Eisenoxyduls an die Luft im gewässerten Zustande in rostbraunen Flocken nieder. Entwickelt beim Erhitzen erst Wasser, dann Anderthalb-Chloreisen und lässt Eisenoxyd.

Unterchlorigsaures Eisenoxyd scheint nicht zu bestehen. An der Luft getrocknetes Eisenoxydhydrat schmilzt im trocknen Chlorgas schnell zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche Indig entfärbt, und in der Siedhitze alles Chlor entwickelt, Eisenoxyd lassend. GROUVELLE. Die Absorption erfolgt langsam; die Lösung wirkt entfärbend, entwickelt beim Erhitzen Chlor und unterchlorige Säure unter Absatz des Oxyds; sie scheint Anderthalb-Chloreisen nebst freier unterchloriger Säure zu enthalten, die sich beim Erhitzen wieder zu Chlor und Eisenoxyd zersetzen. Wässrige unterchlorige Säure löst kein Eisenoxyd auf; und beim Vermischen von unterchlorigsaurem Kalk mit schwefelsaurem Eisenoxyd fällt mit dem schwefelsauren Kalk das Eisenoxyd nieder, während in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure bleibt. BALARD.

D. *Ueberchlorsaures Eisenoxydul.* — Durch Fällen des Eisenvitriols mit überchlorsaurem Baryt, Filtriren und Verdunsten erhält man lange farblose Nadeln, die sich lange an der Luft halten, dann nach Art des Eisenvitriols oxydiren. Sie verpuffen kaum auf glühenden Kohlen. In der Lösung bildet sich beim Abdampfen an der Luft etwas Oxydsalz. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305).

Eisen und Fluor.

A. *Einfach-Fluor-Eisen,* FeF, und *einfach-flusssaures Eisenoxydul.* — Das Eisen löst sich in erwärmter wässriger Flusssäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Die abgedampfte Flüssigkeit liefert weifse, aber an der Luft blassgelb werdende, rectanguläre Tafeln.

Diese verwandeln sich bei gelindem Erhitzen unter Wasserverlust in trocknes Einfach-Fluoreisen, welches sich beim Glühen an der Luft nicht verändert; bei raschem Erhitzen dagegen entwickelt sich neben Wasser auch ein wenig Flusssäure, und der Rückstand erscheint durch beigemengtes Eisenoxyd geröthet. Die Krystalle lösen sich schwierig in reinem Wasser, leichter in Flusssäure haltendem. Alkalien fällen daraus Eisenoxydulhydrat. — Das Einfach-Fluoreisen gibt mit Fluor-Alkalimetallen farblose, schwierig-lösliche Verbindungen. BERZELIUS.

B. *Anderthalb-Fluor-Eisen*, Fe^2F^3, und *dreifach-flusssaures Eisenoxyd.* — Man sättigt wässrige Flusssäure mit Eisenoxydhydrat. Die farblose Lösung setzt beim Abdampfen blass fleischrothe Krystalle von süfsem und herbem Geschmacke ab. Diese lösen sich wieder vollständig, aber langsam in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit. — Das [244] Anderthalb-Fluoreisen gibt mit andern Fluormetallen Verbindungen, die meistens schwer, oder nicht löslich sind, sich jedoch meist erst beim Erwärmen des wässrigen Gemisches der 2 einfachen Fluormetalle absetzen. BERZELIUS.

C. *Eisenoxyd-Anderthalb-Fluoreisen*, oder *basisch-flusssaures Eisenoxyd.* — Fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung von B mit überschüssigem Ammoniak nieder. Rostgelbes Pulver. BERZELIUS.

Eisen und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Eisen.* — Trocknes Ammoniakgas über, in einer Röhre glühenden, Eisendraht geleitet, wird in Stickgas und Wasserstoffgas zersetzt; das Eisen wird dabei unter kaum merklicher Gewichtszunahme sehr spröde. A. BERTHOLLET (*Gilb.* 30, 378). Die Gewichtszunahme beträgt nach 24stündigem Durchleiten des Ammoniakgases auf 100 Eisen blofs 0,2. THENARD (*Ann. Chim.* 85, 61; auch *Gilb.* 46, 267). Sie beträgt nach 9stündigem Durchleiten des Gases auf 100 Eisen blofs 0,15; nach 2stündigem Durchleiten des Gases erscheint das Eisen spröde, vom feinkörnigen Bruche des Stahls, lässt sich wie Stahl härten, und gibt dann am Stein Funken; aber nach 9stündigem Durchleiten ist es eher weicher, als gewöhnliches Eisen, lässt sich nicht mehr härten, und sein spec. Gew. hat sich von 7,788 auf 7,6637 vermindert. SAVART (*Ann. Chim. Phys.* 37, 326; auch *Pogg.* 13, 172). — Leitet man Ammoniakgas, durch Chlorcalcium und Kalihydrat von Wasser und Kohlensäure befreit, 6—8 St. durch glühendes Eisen, so nehmen 100 Th. desselben um 7 bis 11,5 Th. zu. [11,5 : 100 = 14 : 121,7; es kommen also auf 1 At. Stickstoff mehr als 4 At. (128 Th.) und weniger als 5 At. (135 Th.) Eisen.] Das so erhaltene Stickstoffeisen ist weifs, spröde und selbst zerreiblich, von oft nur 5,0 spec. Gew., verhält sich gegen den Magnet und gegen Säuren wie anderes Eisen, verändert sich aber leichter in Luft und Wasser. Wasserstoffgas, über das glühende Stickstoffeisen geleitet, entzieht ihm Stickstoff unter Bildung von Ammoniak. Also reciproke Affinität. Das sich beim Auflösen des Stickstoffeisens in verdünnter Schwefelsäure entwickelnde Wasserstoffgas hält gegen 6 Proc. Stickgas beigemengt; auch beträgt das Wasserstoffgas weniger, als bei reinem Eisen, weil zugleich schwefelsaures Ammoniak gebildet wird. Bisweilen zeigt sich das Eisen nach dem Glühen in Ammoniakgas auf die oben angegebene Weise in seinen

Eigenschaften verändert, und hat doch nicht an Gewicht zugenommen; hier war die Verbindung mit dem Stickstoff vorübergehend, reichte aber hin, die Atome des Eisens in eine andere Lage gegen einander zu bringen. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 42, 122; auch *Pogg.* 17, 296).

B. *Salpetersaures Eisenoxydul.* — 1. Man fällt salpetersauren Baryt durch die angemessene Menge von Eisenvitriol und verdunstet das Filtrat im Vacuum neben Vitriolöl. [245] — 2. Man löst Eisen in sehr verdünnter Salpetersäure und befreit die Lösung vom Stickoxyd, welches sie grünbraun färbt, durch Aussetzen an die Luft. H. DAVY. Man füge zu dem mit Wasser übergossenen Eisen Salpetersäure, frei von salpetriger Säure und Chlor, in kleinen Antheilen, unter fleifsigem Schütteln, so dass die Erhitzung nicht über 50° steigt; so oft Abkühlung eintritt, wird frische Säure zugefügt. Hierbei entwickelt sich kein Gas, sondern es bildet sich zugleich salpetersaures Ammoniak. BERZELIUS. [$8Fe + 10NO^5 + 3HO = 8(FeO,NO^5) + NH^3,NO^5$.] 1 Th. Salpetersäure mit 3 Th. Wasser gibt bei der Einwirkung auf Eisen kein Gas; mit 2 Th. Wasser anfangs Stickoxydul- mit wenig Stickoxyd-Gas, zuletzt blofs letzteres. PLEISCHL (*Schw.* 38, 461). — Die erhaltene blassgrüne Lösung muss beinah bis zum Sieden erhitzt werden, wenn sich Eisenoxyd erzeugen und Stickoxydgas entwickeln soll. BERZELIUS (*Pogg.* 27, 121). — 3. Einfach-Schwefeleisen löst sich in verdünnter, mit Kältemischung umgebener, Salpetersäure, unter Entwicklung von Hydrothion, zu einer grünlichen Flüssigkeit, die durch die geringste Erwärmung in Oxydsalz verwandelt wird. BERZELIUS. — 4. Die Auflösung des Hammerschlags in concentrirter Salpetersäure liefert nach einiger Zeit fast farblose, rechtwinklig 4seitige, mit 2 Flächen zugeschärfte, an der Luft zerfliefsende Säulen von scharfem Geschmacke. SCHÖNBEIN hält diese Krystalle für die des unten zu beschreibenden salpetersauren Oxyds. Die Lösung des Hammerschlags wird an der Luft oder durch Erhitzen, unter Absatz gelber Flocken, zu salpetersaurem Eisenoxyd. VAUQUELIN.

C. *Salpetersaures Eisenoxyd.* — Die nur nicht zu verdünnte Salpetersäure greift das Eisen sehr rasch, unter starker Wärmeentwicklung, unter Entbindung von Stickoxyd- und Stickoxydul-Gas, und unter Erzeugung von salpetersaurem Ammoniak an, und bildet, wenn sie überschüssig ist, eine braune Lösung, wenn sie mangelt, ein gelbbraunes basisches Salz.

a. *Saures.* — α. Man löst Eisen, Eisenoxyd oder Oxydhydrat in erhitzter Salpetersäure. Das trockne Oxyd löst sich sehr langsam in Salpetersäure, weit schwieriger, als in Salzsäure. — Die gelbbraune Lösung wird beim Verdunsten syrupartig, und lässt dann einen braunen Rückstand, welcher bei schwachem Erhitzen die Säure verliert, so dass erst basisches Salz, dann reines Oxyd bleibt.

β. Mischt man 1 Maafs der concentrirten Lösung α mit 5 M. Wasser und erhitzt das gelbe Gemisch allmälig zum Sieden, so färbt es sich tief blutroth, behält diese Farbe, ohne alle Trübung, beim Erkalten, und setzt dann beim Zufügen von etwas Salpetersäure das basische Salz b, β ab, von welchem man die farblose Flüssigkeit schnell abfiltrirt, bevor sich der Niederschlag wieder löst. Das farblose Filtrat, bis zum Syrup abgedampft, dann im verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen, krystallisirt in farblosen oder blassgelben Würfeln. Auch kann man die braune Lösung [246] a, α mit mehr Salpetersäure versetzen; hierdurch wird sie gröfstentheils entfärbt und bei nachherigem Wasser-

zusatz völlig, und gibt dann beim Abdampfen und Filtriren dieselben Würfel. Die gelbliche Farbe der Würfel verschwindet fast ganz beim Trocknen zwischen Fliefspapier, welches die Mutterlauge einzieht. — (FRRY [*Kastn. Arch.* 14, 176] erhielt nach einer nicht weiter angegebenen Weise Rhomboeder mit abgestumpften Kanten; Winkel der Rhomben = 78° und 102°). — Die Krystalle schmelzen schon unter 50°; sie zerfliefsen rasch an der Luft zu einer honiggelben Flüssigkeit, und lösen sich in jeder Wassermenge. Die etwas concentrirte Lösung färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb, desto stärker, je höher die Temperatur; die sehr verdünnte färbt sich beim Kochen bleibend roth, und setzt dann, bei Zusatz von Salpetersäure nach dem Erkalten, wieder etwas basisches Salz b, β ab. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 39, 141).

b. *Basisches.* — α. Fällt nieder beim Verdünnen und Kochen der mit Eisenoxyd völlig gesättigten Salpetersäure; beim Versetzen von a, α mit einer unzureichenden Menge von Alkali; bildet sich auch bei der Digestion von Eisenoxydhydrat mit der sauren Lösung a, α, oder mit weniger Salpetersäure, als zur Auflösung erforderlich ist; beim Kochen der möglichst wenig überschüssige Säure enthaltenden, sehr verdünnten Lösung von a, α, und beim behutsamen Erhitzen der zur Trockne abgedampften Lösung von a, α. — Braun, im feuchten Zustande gallertartig und in ganz reinem Wasser mit rother Farbe theilweise löslich. BERZELIUS. Das durch Erhitzen von a, α erhaltene enthält nach GROUVELLE 81,26 (4 At.) Oxyd, 14,06 (1 At.) Säure und 4,68 (2 At.) Wasser.

β. — Die Bereitung s. bei a, β. Ochergelbes Pulver, löst sich leicht mit tief blutrother Farbe, in reinem Wasser. Die Lösung, abgedampft, gesteht in der Kälte zu einer schwarzbraunen Gallerte. Salpetersäure fällt aus der wässrigen Lösung wieder einen Theil des Salzes. Das trockne Salz löst sich langsam in kalter, schnell in warmer Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich wie die von a, β verhält. SCHÖNBEIN.

Beim Uebersättigen eines Eisenoxydulsalzes mit wässrigem Ammoniak und Filtriren erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft schnell grün, dann braun trübt durch Bildung erst von Oxydulhydrat, dann von Oxydhydrat. Hieraus glaubte man schliefsen zu müssen, das Eisenoxydulhydrat sei in Ammoniak löslich. Aber dieselbe Flüssigkeit entsteht auch, wenn das Ammoniak nicht im Ueberschuss zugefügt wird. Das Filtrat hält nämlich ein Doppelsalz, in welchem ein Theil der Säure des Eisensalzes mit Eisenoxydul, der andere mit Ammoniak verbunden ist; das beigemischte überschüssige Ammoniak vermag das gelöst gebliebene Oxydul nicht zu fällen, als im Verhältniss, wie es durch den Luftzutritt in Oxyd übergeht. — Auch fand GROTTHUSS (*Schw.* 30, 70), dass sich das Eisen nicht in wässrigem Ammoniak löst, und dass es aus Kupferoxydammoniak kein Kupfer fällt, und sich nicht darin löst.

[C*. *Stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd.* — In Weingeist gelöster Chlorphosphorstickstoff wird beim Vermischen mit Kali oder Ammoniak augenblicklich zersetzt; wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und die neutralisirte Lösung mit einem Eisenoxydsalze gekocht, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der dem gewöhnlichen phosphorsauren Eisenoxyd ähnlich ist, sich aber von diesem dadurch unterscheidet, dass er in verdünnten Säuren unlöslich ist und sich in Ammoniak leicht löst. Er besteht aus stickstoffphosphorsaurem Eisenoxyd. — Wird von Kalilauge sogleich in stickstoffphosphorsaures Kali und Eisenoxyd zersetzt. Von

kohlensauren Alkalien beim Erwärmen zersetzt. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Ammoniak und die geschmolzene Masse gibt nach dem Wiederauflösen in Säuren und Fällen durch Ammoniak gewöhnliches phosphorsaures Eisenoxyd. — Von starker Schwefelsäure wird es gelöst und beim Erwärmen zersetzt. — Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° hellkollerfarben; gibt beim Erhitzen auf 330° Wasser und Ammoniak und wird dunkelbraun, während eine geringe Menge eines weifsen krystallischen Körpers sublimirt. Das Sublimat löst sich in Wasser; die Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sogleich rein pomeranzenfarben wird, und bald darauf bildet sich ein schwarzer in Ammoniak unlöslicher Körper, der reducirtes Silber zu sein scheint.

Bei ungefähr 100° getrocknet.			GLADSTONE.			
Fe^2O^3	80	34,19	34,48	33,90	34,47	33,62
2P	64	27,35	25,05	25,07	. .	27,93
N	14	5,98	5,67	. .	5,24	
4H	4	1,71	. .	. .	1,94	1,81
9O	72	30,77				
	234	100,00				

Oder:

Fe^2O^3	80	34,19
P^2NO^5	118	50,44
4HO	36	15,37
$Fe^2O^3,P^2NO^5 + 4Aq$	234	100,00

Bei 76° getrocknet.			GLADSTONE.	
Fe^2O^3	80	32,92	32,33	32,87
2P	64	26,34	23,92	
N	14	5,76	. . .	5,00
5H	5	2,06	. . .	2,36
10O	80	32,92		
	243	100,00		

Oder:

Fe^2O^3	80	32,92
P^2NO^5	118	48,56
5HO	45	18,52
$Fe^2O^3,P^2NO^5 + 5Aq$	243	100,00

Es ist schwer zu bestimmen, welche Rolle die 5 At. Wasser in dem Salze spielen, indem selbst bei starker Vergröfserung keine Spur von Krystallisation entdeckt werden konnte; es ist indessen klar, dass 1 At. eine andere Rolle als die übrigen spielen muss, da es bei 100° ausgetrieben wird, während die andern noch zurückbleiben. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 142). W.]

D. *Eisenoxyd-Ammoniak?* — Alles natürliche und künstliche Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, einige Zeit der Luft dargeboten, zeigt sich ammoniakhaltig (1, 840).

[247] E. *Kohlensaures Eisenoxyd-Ammoniak.* — Uebersättigt man ein Eisenoxydsalz mit concentrirtem kohlensauren Ammoniak, so löst sich das gefällte Eisenoxydhydrat allmälig wieder in der Flüssigkeit auf. Die satt braunrothe Flüssigkeit lässt das Oxydhydrat beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit wieder fallen. — Eisenoxydhydrat, aus salzsaurem Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und mit Kali ausgekocht, zeigt sich nach GROTTHUSS in kohlensaurem Ammoniak unlöslich; also trägt die Gegenwart des bei der Fällung erzeugten Ammoniaksalzes zur Wiederauflösung des Hydrats bei.

F. *Phosphorsaures Eisenoxydul-Ammoniak.* — Man versetzt die Lösung von 14 Th. Eisen in heifser Salzsäure mit etwas schwefligsaurem Ammoniak, fügt hierzu in der Hitze die ausgekochte wässrige Lösung von 100 Th. krystallisirtem gewöhnlichen halb-phosphorsauren Natron, welches sogleich weifses phosphorsaures Eisenoxydul fällt,

setzt zum Gemisch Ammoniak in geringem Ueberschuss, verstopft sogleich den mit der Flüssigkeit ganz gefüllten Kolben, schüttelt, und wartet, bis der anfangs flockige Niederschlag sich nach einigen Minuten in zarte, schnell zu Boden sinkende Blättchen verwandelt hat. Sollte er flockig bleiben, so erhitzt man wieder, etwa unter Zusatz von etwas Salmiak; sollte nur ein Theil des Niederschlags krystallisch werden, so schlämmt man die leichtern Flocken von den Blättchen ab. Hierauf bringt man die Blättchen, auf welche die Luft nicht mehr oxydirend wirkt, aufs Filter, wäscht sie mit ausgekochtem Wasser und trocknet. Dem Wasser darf kein Ammoniak beigefügt werden, weil dieses sogleich Oxydation einleitet, so dass auf dem Filter Oxydhydrat bleibt, während das Wasser braun abläuft; daher muss auch bei der Bereitung des Gemisches zu viel Ammoniak vermieden werden. — Grünweifse, sehr zarte Blättchen, die, auf die Hand gerieben, sie gleichsam versilbern; luftbeständig. Verliert, an der Luft erhitzt, Wasser und Ammoniak, und lässt zuerst grünliches phosphorsaures Oxydul, 77 Proc. betragend, dann gelbweifses phosphorsaures Oxyd. Entwickelt mit Kalilauge Ammoniak, und geht beim Kochen damit unter Verlust der Phosphorsäure in Oxydoxydul von der Form der Blättchen über. Löst sich selbst in kochendem Wasser nicht. Löst sich noch feucht schon in verdünnten Säuren leicht, nach dem Trocknen selbst in concentrirten schwierig und sparsam. OTTO (*J. pr. Chem.* 2, 409),

			OTTO.
NH^3	17	9,17	8,77
$2FeO$	70	37,76	77,00
cPO^5	71,4	38,51	
$3HO$	27	14,56	
$NH^4O,2FeO,cPO^5 + 2\,Aq$	185,4	100,00	

Diese Zusammensetzung entspricht der des bei 100° getrockneten phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks (II, 224). GRAHAM.

Der grünliche Niederschlag, welchen Ammoniak mit saurem phosphorsauren Eisenoxydul gibt, löst sich in einem Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf. A. VOGEL.

[248] G. *Phosphorsaures Eisenoxyd-Ammoniak.* — Das weifse phosphorsaure Eisenoxyd löst sich mit brauner Farbe in wässrigem Ammoniak, welches durch Abdampfen wieder entfernt werden kann. DÖBEREINER (*Schw.* 26, 271).

[G*. *Stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd-Ammoniak.* — Stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd löst sich in Ammoniak zur rothen Flüssigkeit, woraus das Eisensalz durch Säuren wieder gefällt werden kann. Bei vorsichtigem Eindampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit im Wasserbade erhält man eine dunkelrothe, in Wasser leicht lösliche unkrystallisirbare Masse, die nach dem vollkommenen Trocknen, mit Wasser in einen löslichen, ammoniakhaltigen Theil und glimmerartige Blätter von der Farbe des Anderthalb-Cyaneisenkaliums zerfällt; die letzteren scheinen hauptsächlich aus Eisenoxyd zu bestehen. GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 146). W.]

H. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak.* — Man lässt die Lösung von 66 Th. (1 At.) schwefelsaurem Ammoniak und 138 Th. (1 At.) Eisenvitriol krystallisiren. Auch beim Vermischen gleicher Maafse von gesättigten Lösungen des Eisenvitriols und Salmiaks schiefst allmälig dasselbe Salz an, während Einfach-Chloreisen-Salmiak gelöst bleibt. A. VOGEL. — Die Krystalle $= NH^4O,SO^3 + FeO,SO^3 + 6\,Aq$ sind isomorph mit denen des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks (II, 225) und vielen andern.

Fig. 84. MITSCHERLICH. vgl. MARX (*Schw.* 54, 465). Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle sind wasserhell, sehr hart, verwittern etwas unter 100°, blähen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Verlust von Wasser, Ammoniak und schwefelsaurem Ammoniak, zu einer weifsen Masse auf, werden durch Vitriolöl, welches Wasser entzieht, undurchsichtig, und lösen sich viel weniger in Wasser, als der Eisenvitriol. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 192).

I. *Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak.* — a. *Basisches.* — Fällt aus einer Auflösung des Eisens in einem verdünnten Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure, beim Aussetzen an die Luft, als ein Ocher nieder, welcher beim Erhitzen Wasser und Ammoniak, dann schweflige Säure entwickelt, nicht durch Kali zersetzbar ist, und sich höchst schwierig in Salzsäure löst. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Man fügt zu der Lösung des Ammoniakeisenalauns so lange Ammoniak, bis der Niederschlag eben anfängt, sich nicht wieder zu lösen, und lässt das dunkelbraune Gemisch freiwillig verdunsten. — Durchsichtige, gelbbraune, kurze, regelmäfsig 6seitige Säulen, in 2,4 Th. kaltem Wasser löslich. MAUS (*Pogg.* 11, 79).

			MAUS.
$2NH^3$	34	10,43	10,30
Fe^2O^3	78	23,92	23,75
$4SO^3$	160	49,08	49,20
6HO	54	16,57	16,75
$2(NH^4O,SO^3) + Fe^2O^3,2SO^3 + 4Aq$	326	100,00	100,00

c. *Dreifach.* — Schiefst aus einem Gemisch von schwefelsaurem Ammoniak und dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd in farblosen regelmäfsigen Oktaedern und Cubooktaedern (*Fig.* 2 u. 4), nach KOPP von 1,712 spec. Gew., an. In 3 Th. Wasser von 15° löslich. FORCHHAMMER. Die etwa eintretende gelbliche Färbung rührt vom überschüssigen Eisensalze her, und verschwindet beim Umkrystallisiren. FORCHHAMMER (*Ann. Phil.* 5, 406) BERZELIUS (*Afhandlingar B.* 3; auch *Scher. Ann.* 7, 228); MITSCHERLICH.

[249]

			FORCHHAMMER.
NH^3	17	3,54	
Fe^2O^3	78	16,25	16,470
Al^2O^3	. .	. .	0,260
$4SO^3$	160	33,33	34,596
25HO	225	46,88	43,480
$NH^4O,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + 24Aq$	480	100,00	

K. *Anderthalb-Bromeisen-haltendes Hydrobrom-Ammoniak.* — Die wässrige Lösung von 3 Th. Anderthalb-Bromeisen und 1 Th. Hydrobrom-Ammoniak liefert bei gelindem Verdunsten hellrothe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, bei der Fällung mit Ammoniak 2,47 Proc. Eisenoxyd liefernd, an der Luft nicht feucht werdend, leicht in Wasser löslich und daraus beim Verdunsten mit geringerm Eisengehalt anschiefsend, während eine eisenreichere Mutterlauge bleibt. LÖWIG.

L. *Einfach-Chloreisen-Ammoniak.* — Einfach-Chloreisen verschluckt begierig Ammoniakgas und schwillt zu einem weifsen Pulver auf, welches beim Erhitzen sein Ammoniak wieder verliert, aber beim Hinzufügen von Wasser zum Theil in salzsaures Ammoniak und in Eisenoxydulhydrat zerfällt. FARADAY.

M. *Einfach-Chloreisen-Salmiak* oder *Einfach-Chloreisen-Ammonium.* — 1. Man kocht bei abgehaltener Luft gesättigte Salmiaklösung mit Eisenfeile, wobei sich Wasserstoffgas und Ammoniakgas verflüchtigt, und lässt zum Krystallisiren erkalten. HISINGER u. BERZELIUS (*Gilb.* 27, 273). — 2. Man mischt gesättigte Lösungen des Eisenvitriols und Salmiaks zu gleichen Maafsen, lässt das schwefelsaure Eisenoxydul Ammoniak anschiefsen, verdunstet die abgegossene Flüssigkeit zum Krystallisiren, und trennt die Krystalle mechanisch vom zugleich angeschossenen Salmiak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 192). — 3. Man stellt die heifs bereitete und filtrirte wässrige Lösung von 1 Th. Einfach-Chloreisen und 4 Salmiak 24 Stunden lang im verschlossenen Gefäfse hin, trocknet die Krystalle möglichst schnell, und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefäfsen. WINCKLER (*Repert.* 59, 171). — Nach (1) blaugrüne Krystalle, die sich an der Luft mit Eisenoxydhydrat bedecken, und deren wässrige Lösung bei abgehaltener Luft nicht durch Ammoniak gefällt wird. HISINGER u. BERZELIUS. — Nach (2) citronengelbe durchsichtige Oktaeder, an der Luft weder zerfliefsend, noch verwitternd, beim Erhitzen Salmiak entwickelnd, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. A. VOGEL. — Nach (3) wasserhelle Rhomboeder, von scharf salzigem, dann schrumpfenden Geschmack, 11,2 Proc. Einfach-Chloreisen haltend, sich an der Luft gelb färbend, reichlich in Wasser löslich. WINCKLER.

N. *Anderthalb-Chloreisen-Ammoniak.* — Anderthalb-Chloreisen absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniakgas langsam, unter schwacher Wärmeentwicklung, ohne [250] sein Ansehen zu ändern. Ein Theil der Verbindung verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt, der andere lässt Einfach-Chloreisen. Sie zerfliefst langsamer an der Luft, als das Anderthalb-Chloreisen für sich; gröfsere Mengen lösen sich in Wasser unter Zischen; die Lösung ist dunkelroth und klar. H. ROSE (*Pogg.* 24, 302).

			H. ROSE.
NH^3	17	9,59	9
Fe^2Cl^3	160,2	90,41	91
NH^3,Fe^2Cl^3	177,2	100,00	100

O. *Anderthalb-Chloreisen-Salmiak* oder *Anderthalb-Chloreisen-Ammonium.* — 1. Die Lösung von Salmiak in sehr überschüssigem salzsauren Eisenoxyd liefert beim Verdunsten unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl granatrothe Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen Systems, die sich leicht für regelmäfsige Oktaeder halten lassen, und welche durch Wasser nicht auf die Weise zersetzt werden, wie die entsprechende Chlorkalium-Verbindung. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 18, 484). — 2. Bei gelindem Abdampfen eines solchen Gemisches erhielt ich sehr zerfliefsliche Rectangulär-Oktaeder, an 2 Grundkanten und an den 4 Grundecken abgestumpft.

	Krystallisirt.		FRITZSCHE.	Oder:		
$2NH^4$	36	12,63		$2NH^3,HCl$	106,8	37,47
2 Fe	54	18,95	19,47	Fe^2Cl^3	160,2	56,21
5 Cl	177	62,10	61,66	2 HO	18	6,32
2 HO	18	6,32				
$2NH^4Cl+Fe^2Cl^3+2Aq$	285	100,00			285	100,00

P. *Anderthalb-Chloreisen-haltender Salmiak.* — Die Lösung von 3 bis 24 Th. Salmiak und von 1 Th Anderthalb-Chloreisen in Wasser gibt beim Abdampfen morgenrothe, durchsichtige Krystalle. Dieselben sind nach GEIGER bei mittlerem Gehalt an Anderthalb-Chloreisen spitze, bei sehr geringem oder bei großem stumpfe Rhomboeder, und auch nach MARX (*Schw.* 54, 304) sind es Rhomboeder; sie zeigen sich aber aus vielen kleinen Würfeln nicht ganz regelmäßig zusammengefügt, wodurch die Würfelgestalt etwas verschoben wird. GM. — Der Eisengehalt ist gering und veränderlich. Wandte man auf 1 Th. Anderthalb-Chloreisen 24 Th. Salmiak an, so halten die Krystalle 0,85 Proc. Anderthalb-Chloreisen; bei 14 Salmiak halten sie 1,93 und bei 3 Salmiak 5,12 Procent. Die Mutterlauge von letzteren Krystallen liefert bei weiterem Abdampfen braunrothe Krystallkörner, 5,75 Proc. Anderthalb-Chloreisen haltend. GEIGER. Bei 10 Salmiak halten die Krystalle 0,86 Proc. Chloreisen. WINCKLER (*Repert.* 67, 155). Die Krystalle werden beim Erhitzen gelb und undurchsichtig, und entwickeln zuerst Salmiak, dann Anderthalb-Chloreisen. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser; die höchstens 5,12 Proc. Anderthalb-Chloreisen haltenden werden bloß in feuchter Luft feucht, die mit 5,75 Proc. auch in trocknerer. GEIGER (*Repert.* 13, 422). Aus ihrer wässrigen Lösung schießt beim Abdampfen zuerst fast reiner Salmiak an, dann immer eisenreicherer, erst gelber, dann rother, und es bleibt eine noch eisenreichere Mutterlauge.

[251] Zu diesen Gemischen aus Anderthalb-Chloreisen und Salmiak gehören die *eisenhaltigen Salmiakblumen*, *Flores Salis ammoniaci martiales*. — 1. Man sublimirt 16 Th. Salmiak mit 1 Eisenoxyd, wobei sich Ammoniak entwickelt; oder mit 1 Eisenfeile, wo zugleich Wasserstoffgas frei wird und sich Einfach-Chloreisen-Salmiak erzeugt, welcher aber durch einigen Luftzutritt, unter Zurücklassung von Eisenoxyd, zu Anderthalb-Chloreisen-Salmiak wird. — 2. Man sublimirt ein durch Abdampfen erhaltenes Gemisch von 12 Th. Salmiak und von salzsaurem Eisenoxyd, welches aus 1 Eisenfeile bereitet ist. — 3. Man löst in Wasser 16 Th. Salmiak und 1 Anderthalb-Chloreisen, und dampft zur Trockne ab. — Einige Pharmacopöen schreiben jedoch die Bereitung der oben beschriebenen Krystalle vor. — Gelbe Salzmasse, um so gelber und zerfließlicher, je reicher an Eisen.

Eisen und Kalium.

A. *Eisen-Kalium.* — Bildet sich bei der Darstellung des Kaliums nach Nro. 2 (II, 4), wenn sich im untern Ende des Flintenlaufs, wo er aus dem Ofen heraustritt, Eisenstücke befinden. — Weißer als Eisen, dehnbar, weich, so dass es oft Eindrücke vom Nagel annimmt; schmelzbarer als Eisen. — Oxydirt sich an der Luft, braust mit Wasser und wässrigen Säuren auf. GAY-LUSSAC u. THENARD.

B. *Eisenoxyd-Kali.* — 1. Schmelzt man Kalihydrat in einem eisernen Tiegel, so löst Wasser nach dem Erkalten mit dem Kali etwas Eisenoxyd auf. — 2. Bei 1stündigem Kochen von frischgefälltem Eisenoxydhydrat mit concentrirter Kalilauge erhält man eine sehr blassgelbe Flüssigkeit, etwas Eisenoxyd haltend. CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 221).

C. *Eisensaures Kali.* — BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105) fand, dass Eisenoxyd mit der 4- bis 6-fachen Menge Kalihydrat, im Silbertiegel geglüht, sich im Kali löste, aber beim Auflösen in Wasser, unter Sauerstoffgasentwicklung, wieder abschied; diesen Sauerstoff leitete er jedoch nicht von gebildeter Eisensäure, sondern von Kaliumhyperoxyd ab. — Das eisensaure Kali entsteht beim Glühen von Eisen oder Eisenoxyd mit Salpeter oder Kaliumhyperoxyd, oder, wenn Luft hinzutritt, mit Kalihydrat; beim Ein-

wirken von Chlor auf in concentrirtem Kali vertheiltes Eisenoxyd, FREMY (*J. Pharm.* 27, 97; auch *J. pr. Chem.* 26, 108); und auf galvanischem Wege.

[Die Existenz der Eisensäure scheint schon STAHL bekannt gewesen zu sein, da er beobachtete, dass, wenn Eisen mit Salpeter geglüht und die Masse mit Wasser behandelt wird, das durch das Glühen des Salpeters entstandene Aetzkali etwas Eisen aufgenommen hat und eine amethyst- oder purpur-farbene Lösung gibt; ferner, dass, wenn man eine verdünnte Lösung von Eisen in Salpetersäure in kleinen Portionen in sehr starke Kalilauge einträgt, das Eisenoxyd sich beim Schütteln der Flüssigkeit mit blutrother Farbe auflöst. — ECKEBERG (*Scher. J.* 9, 607) erhielt beim Schmelzen von Gadolinit mit Aetzkali eine alkalische Lösung von dunkelrother Farbe, welche eine ziegelrothe Verbindung von Eisenoxyd und Kalk fallen liefs; er bemerkt dabei, dass diese Farbe nicht von Mangan herrühre, denn auch Eisen allein könne sich in Aetzkali mit der schönsten Purpurfarbe auflösen, wenn er vorher geröstet wurde (*J. pr. Chem.* 32, 448) vgl. KOPP (*Gesch. d. Chem.* 1, 192). W.]

Darstellung des trocknen Salzes. 1. Man glüht Eisenoxyd einige Minuten sehr heftig mit Salpeter und Kalihydrat. Bei zu schwachem Glühen bleibt salpetrigsaures Kali unzersetzt, welches dann bei Wasserzusatz die Eisensäure zu Oxyd reducirt. FREMY. — Man trägt ein Gemeng von 1 Th. feingeriebenem Eisenoxyd und 4 Th. Salpeter in einen Tiegel, welcher das Doppelte fasst, kittet den Deckel fest auf, doch so, dass ein Ausgang für die Gase bleibt, und erhitzt bei 6 Unzen Gemeng 1 Stunde lang, bei kleinern Mengen kürzere Zeit, bis zu starkem Rothglühen, aber nicht stärker. DENHAM SMITH (*Phil. Mag. J.* 23, 217). — 2. Man glüht Eisenfeile mit Salpeter. FREMY. — Man trägt ein inniges Gemenge von 1 Th. feingepulvertem Eisen und 2 trocknem Salpeter in einen geräumigen dunkelroth glühenden Tiegel, und nimmt diesen aus dem Ofen, sobald an einer Stelle die Verpuffung mit weifsem Nebel beginnt, die sich von da schnell durch die ganze Masse verbreitet. Bei zu hoher Temperatur wird die Verbindung [252] wieder zersetzt. H. TROMMSDORFF (*N. Br. Arch.* 29, 104). — Ist hierbei der Tiegel zu heifs, so schmilzt der Salpeter, ohne zu verpuffen; man muss dann die Masse in einen eisernen Mörser ausgiefsen und nach dem Erkalten wieder in den Tiegel bringen. Der Tiegel glühe daher nur am Boden und einige Zoll darüber deutlich, und man werfe das Gemenge in die Mitte und etwas zur Seite; die, übrigens gefahrlose, Verpuffung erfolgt in einigen Secunden unter lebhaftem Erglühen und Anschwellen der Masse. Man nimmt den Tiegel während oder gleich nach dem Verpuffen aus dem Feuer, und nimmt die weiche, etwas bröckliche Masse mit einem eisernen Löffel heraus. Da jedoch dem so erhaltenen eisensauren Kali salpetrigsaures beigemengt ist, so entfärbt sich seine rothe Lösung in Wasser schnell. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 33, 41). — 3. Man glüht Eisenoxyd längere Zeit mit Kalihydrat. FREMY. — Die nach einer dieser Weisen erhaltene rothbraune oder röthliche, sehr zerfliefsliche Masse wird schnell gepulvert und in trocknen, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Wässriges eisensaures Kali. — 1. Man löst das trockne Salz in kaltem Wasser. Da bei dieser Auflösung Wärmeentwicklung eintritt, durch welche ein Theil des Salzes zersetzt wird, so ist eiskaltes Wasser nöthig; doch entwickelt sich dabei immer etwas Sauerstoffgas, vielleicht von Kaliumhyeroxyd herrührend; die Lösung wird durch Subsidiren und Decanthiren, nicht durch Filtriren, vom Ungelösten getrennt. D. SMITH. — 2. Man leitet Chlorgas durch sehr concentrirtes Kali, in welchem Eisenoxydhydrat vertheilt ist, bis sich dieses mit rother Farbe gelöst hat. FREMY. — Bei 5 Th. frischgefälltem, zwischen Papier ausgepressten Eisenoxydhydrat, 10 Kalihydrat und 16 Wasser und raschem Durchleiten von Chlor löst sich das Oxyd schnell in der sich erwärmenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten chlorsaures Kali absetzt; bei zu viel Wasser oder zu viel Eisenoxydhydrat bleibt die Flüssigkeit farblos. WACKENRODER. Das Chlor darf nicht im Ueberschusse einwirken, sonst zerstört es das Salz wieder. H. ROSE. — 3. Man leitet, nach POGGENDORFFS

16*

Vorgang, von einer 6paarigen Grove'schen Batterie (I, 382) die + El. 24 Stunden lang mittelst eines Stückes englischen Gusseisens in mit Eis umgebenes, möglichst concentrirtes Kali; in dieses taucht ein Thoncylinder mit concentrirtem Kali, in welches eine Platinplatte die — El. leitet. Wenn die Kalilösung verdünnter ist, erhält man ein weniger haltbares Präparat. Fast nur im Anfange entwickelt sich an der Eisenplatte Sauerstoffgas; bei langer Wirkung setzen sich an dieselbe mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali; auf die Platinplatte schlägt sich wenig Eisen nieder. H. Rose. (*Pogg.* 59, 315).

Das wässrige eisensaure Kali ist satt amethystroth oder kirschroth gefärbt, und lässt nur in dünnen Schichten das Licht durch. — Die Lösung entfärbt sich bei längerem Stehen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Fällung von Eisenoxydhydrat, um so schneller, je verdünnter und wärmer sie ist. Fremy. Die nach (2) erhaltene concentrirte Lösung zeigt sich in verschlossenen Gefäfsen noch in einigen Monaten nicht ganz zersetzt, und lässt beim Abdampfen einen rothen Rückstand. D. Smith. Bei 100° erfolgt die Entfärbung augenblicklich. Fremy. Die nach (3) erhaltene concentrirte Lösung hält die Siedhitze aus, doch setzt sie nachher schneller Eisenoxyd ab, als wenn sie nicht gekocht wurde; sie ist überhaupt viel haltbarer als die nach (2) erhaltene, bleibt nach Monaten dunkelroth gefärbt, und hat nur wenig Oxyd abgesetzt. Die Verdünnung [253] mit Lösungen verschiedener Kali- und Natron-Salze wirkt weniger zersetzend, als die mit reinem Wasser. Hat die Lösung nach längerem Stehen alles Eisenoxyd abgesetzt, so erscheint sie grün, durch mangansaures Kali, vom Mangan im Gusseisen herrührend. H. Rose. — Schwefel- oder Salpeter-Säure bilden Eisenoxyd- und Kali-Salz unter Sauerstoffgasentwicklung, Fremy, Salzsäure unter Chlorentwicklung, D. Smith; bei weniger Säure fällt das Eisenoxyd nieder, Fremy. Mit Zinksalzen entwickelt die Lösung Sauerstoffgas; aus Mangan- oder Nickel-Salzen fällt sie Hyperoxyd. Smith. Auch andere schwere Metallsalze und Alaun entfärben die Flüssigkeit, unter Fällung der Basis nebst Eisenoxyd. Wackenroder. — Durch desoxydirende Stoffe wird die Verbindung schnell zersetzt. Schweflige Säure gibt schwefelsaures Kali unter Fällung von Eisenoxyd. H. Rose. Hydrothiongas färbt die Lösung (2) dunkelgrün, durch Bildung von Schwefeleisen, Wackenroder; es verwandelt die concentrirte Lösung (3) in eine schwarze Masse, welche mit viel Wasser eine tief grüne Flüssigkeit bildet. H. Rose. — Ammoniak und alle Ammoniaksalze zersetzen die Verbindung, weil das freiwerdende Ammoniak die Eisensäure zu Oxyd reducirt. Wackenroder, H. Rose. — Eben so wirken alle organische Körper, daher sich die Lösung nicht durch Papier seihen lässt. Fremy. Kleesäure entwickelt kohlensaures und Sauerstoff-Gas. D. Smith. Trauben-, wein- und äpfel-saure Alkalien entfärben die Flüssigkeit rasch, ohne Fällung von Eisenoxyd; citronsaure Alkalien wirken sehr langsam, unter Fällung von Eisenoxyd. Klee-, essig-, ameisen- und benzoe-saures Kali entfärben so langsam, wie die unorganischen Salze des Kali's, und bernsteinsaures wirkt noch langsamer. Weingeist (wie es scheint, unter Bildung von Aldehyd), Zucker und Eiweifs entfärben schnell, ersterer unter Fällung von Eisenoxyd, letztere ohne diese. H. Rose. Auch Cyaneisenkalium wirkt entfärbend. Wackenroder.

Die Lösung (1), bis zur völligen Entfärbung gekocht, entwickelt auf 100 Th. niederfallendes Eisenoxyd 25,67 Th. Sauerstoffgas. [Dieses beträgt auf 39 Th. (1/2 At.) Eisenoxyd 10,01 Th. (nicht ganz 1 1/2 At.) Sauerstoff.] Da die Flüssigkeit nur durch Decanthiren vom ungelösten Eisenoxyd geschieden war, so konnte noch etwas Oxyd in ihr suspendirt und daher im Verhältniss zu diesem zu wenig Sauerstoff gefunden sein. Bei der Annahme, die Eisensäure sei FeO^3, müssten sich auf 39 Th. Eisenoxyd 12 Th. Sauerstoff entwickeln. D. Smith. — Leitet man

durch die Lösung (3) schwefligsaures Gas bis zur Entfärbung, und bestimmt die Menge des gefällten Eisenoxyds und der erzeugten Schwefelsäure (durch Fällung des mit Salzsäure übersättigten Filtrats mit salzsaurem Baryt), so erhält man auf 349,8 Th. (3 At.) schwefelsauren Baryt in verschiedenen Versuchen folgende Mengen Eisenoxyd: 73,1; 78,3; 81,9, also annähernd 78 Th. (1 At.). Hiernach ist die Eisensäure $= FeO^3$; bei ihrer Zersetzung durch schweflige Säure entstehen auf 1 At. Eisenoxyd 3 At. Schwefelsäure. $2FeO^3 + 3SO^2 = Fe^2O^3 + 3SO^3$. H. Rose. Wenn man 1 Th. Eisenoxyd blofs mit 2 Th. salpetersaurem Kali (oder besser salpetersaurem Natron) wie oben glüht (III, 243, 1), so erhält man beim Auflösen in Wasser eine schön grüne Lösung, der des Chamäleons ähnlich, immer mit rothem Salz gemischt; dieses zersetzt sich aber zuerst, während sich das grüne in verschlossenen Gefäfsen länger hält. Letzteres scheint eine Säure mit weniger Sauerstoff zu enthalten. Chlor färbt die Lösung roth; auch Säuren röthen die Flüssigkeit unter Sauerstoffgasentwicklung, und entfärben sie dann. Die grüne [254] Flüssigkeit lässt sich ohne Zersetzung durch Papier seihen, wird aber bei längerer Berührung mit organischen Stoffen ebenfalls zersetzt. D. Smith.

D. *Kohlensaures Eisenoxyd-Kali.* — *Stahls alkalische Eisentinctur.* — Beim Uebersättigen eines Eisenoxydsalzes mit concentrirtem kohlensauren Kali löst sich das gefällte Oxydhydrat wieder mit blutrother Farbe auf. Die Auflösung wird sowohl durch Erhitzen, als durch Verdünnen mit Wasser oder mit wässrigem Kali unter Fällung des Eisenoxydhydrats zersetzt. Hausmann (*Scher. J.* 4, 576); Proust (*N. Gehl.* 3, 560); Döbereiner (*Schw.* 9, 1). Frischgefälltes Eisenoxydhydrat ist nicht in concentrirtem kohlensauren Kali löslich, also scheint die Gegenwart des zugleich sich bildenden Kalisalzes zur Auflösung beizutragen. Grotthuss (*Schw.* 30, 71).

E. *Boron-Eisen-Kalium.* — In der Weifsglühhitze vereinigen sich diese 3 Stoffe zu einer schwärzlichen, metallglänzenden Masse, welche die Elektricität leitet, in Wasser schwach aufbraust und mit Salzsäure Eisenoxydul und Boraxsäure liefert. H. Davy.

F. *Schwefel-Eisenkalium.* — a. Beim Glühen von Schwefelantimon mit Eisen, kohlensaurem Kali und Kohle erhält man eine leichtflüssige Schlacke. Berthier.

b. Eisenfeile, mit Kalischwefelleber-Lösung zusammengestellt, schwärzt sich, und ertheilt der Flüssigkeit eine grüne Farbe. Vauquelin.

c. Die nach (3) bereitete concentrirte Lösung des eisensauren Kali's verwandelt sich beim Durchleiten von Hydrothiongas in eine schwarze Masse, vielleicht KS,FeS^3; dieselbe gibt mit Wasser eine dunkelgrüne Flüssigkeit und bleibt noch bei starker Verdünnung grün. Die Lösung hält sich lange an der Luft; bei anhaltendem Kochen wird die concentrirte Lösung unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt; die verdünnte verändert sich nicht, aufser dass sie bei jedesmaligem Kochen braun erscheint. H. Rose (*Pogg.* 59, 320).

G. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Kali.* — $KO,SO^3 + FeO,SO^3 + 6Aq$. — Durch Auflösen der Eisenfeile in erwärmtem, wässrigen, doppelt-schwefelsauren Kali. — Grünliche Krystalle, von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks, von doppelter Strahlenbrechung und von herbem Geschmacke, an der Luft zerfallend. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 30); Mitscherlich; Brewster (*Schw.* 33, 344).

H. *Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali.* — a. *Gelbeisenerz.* Ochergelbe, homogene, derbe Platten von 2,78 bis 2,9 spec. Gew. und flachmuschligem bis erdigem Bruche. Gibt beim Erhitzen unter rother Färbung erst Wasser, dann

schweflige Säure; theilt kochendem Wasser nichts mit; löst sich wenig in concentrirter Salzsäure, besser in Salpetersalzsäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 132).

[255] *Gelbeisenerz* von Kolostruk.

			RAMMELSBERG.
KO	47,2	7,37	7,88
CaO	.	.	0,64
$4 Fe^2O^3$	312	48,73	46,74
$5 SO^3$	200	31,25	32,11
9 HO	81	12,65	13,56
$KO,SO^3 + 4(Fe^2O^3,SO^3) + 9 Aq$	640,2	100,00	100,93

b. Bleibt beim Behandeln des Salzes c mit heifsem Wasser als blassgelbes Pulver. ANTHON.

			ANTHON.
KO,SO^3	87,2	8,09	8,0
$6 Fe^2O^3$	468	43,45	41,4
$9 SO^3$	360	33,42	35,6
18 HO	162	15,04	15,0
$KO,SO^3 + 3(2Fe^2O^3,3SO^3) + 18Aq$	1077,2	100,00	100,0

c. Man fügt zu der wässrigen Lösung des Kali-Eisenalauns so lange Kali, bis der Niederschlag anfängt, sich nicht wieder zu lösen, oder lieber noch weniger Kali, so dass viel Eisenalaun unzersetzt bleibt, und lässt die dunkle Flüssigkeit in einer flachen Schale freiwillig verdunsten. — Gelbbraune, durchsichtige, zu Tafeln verkürzte regelmäfsig 6seitige Säulen, welche beim Erwärmen unter Beibehaltung der Form ihr Krystallwasser verlieren. Ihre Lösung in kaltem Wasser, wovon 6 Th. nöthig sind, zersetzt sich, falls die Lösung nicht zugleich Eisenalaun enthält, bald in niederfallendes halb-schwefelsaures Eisenoxyd und gelöst bleibenden Eisenalaun. MAUS (*Pogg.* 11, 78). — Dasselbe Salz wurde gelegentlich bei der Bereitung des Eisenalauns erhalten: 1. Aus der Lösung von 78 Th. Eisenoxyd, 147 Vitriolöl und 87,2 schwefelsaurem Kali setzen sich, zum Theil noch während des Abdampfens, dunkelbraune Krystallrinden ab, vor dem Glühen unter rothbrauner Färbung das Wasser, beim Weifsglühen Schwefelsäure entwickelnd, während Eisenoxyd mit schwefelsaurem Kali bleibt. Das Salz löst sich in 12,5 Th. Wasser von 10°, aber beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Salz b und in eine rothbraune Lösung, bei deren Verdunsten zuerst Salz c, dann Eisenalaun anschiefst. ANTHON (*Repert.* 76, 361). — 2. Fügt man die kochende Lösung des schwefelsauren Kali's zu einer zu concentrirten des dreifach-schwefelsauren Eisenoxyds, so entsteht ein geringer grüngelber krystallischer Niederschlag, von der unten folgenden Zusammensetzung, der aber bei mehrtägigem Stehen unter Bildung von Eisenalaun wieder verschwindet. Auch wenn man den krystallisirten Eisenalaun in wenig heifsem Wasser löst, so setzt sich zuerst das grüngelbe Salz ab. W. RICHTER (*N. Br. Arch.* 23, 316).

			MAUS.	ANTHON.	RICHTER.
2KO	94,4	24,43	23,1	20,5	22,2
Fe^2O^3	78	20,19	20,8	21,2	21,5
$4SO^3$	160	41,41	41,7	42,6	42,1
6HO	54	13,97	14,4	15,4	14,2
$2(KO,SO^3) + Fe^2O^3,2SO^3 + 6Aq$	386,4	100,00	100,0	99,7	100,0

d. Fügt man zu wässrigem dreifach-schwefelsauren Eisenoxyd so lange unter Schütteln kohlensaures Kali, als ohne bleibenden Niederschlag angeht, und versetzt die (sich sowohl beim Filtriren als beim Erhitzen trübende) dunkelbraune [256] Flüssigkeit mit sehr überschüssigem Weingeist, so entsteht ein, mit Weingeist zu waschender, hell-

rothgelber Niederschlag. Derselbe löst sich, noch feucht, in Wasser (nach dem Trocknen lässt dieses basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ungelöst). Die wässrige Lösung setzt langsam beim Stehen, schneller beim Kochen, hellgelben Ocher ab, ihre Farbe gröfstentheils verlierend. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 329).

			SOUBEIRAN.
2KO	94,4	11,15	11,4
$3Fe^2O^3$	234	27,64	26,6
$8SO^3$	320	37,81	37,0
22HO	198	23,40	24,0
$2(KO,SO^3) + 3(Fe^2O^3,2SO^3) + 22Aq$	846,4	100,00	99,0

e. *Kali-Eisenalaun.* — Man löst 78 Th. Eisenoxyd in 147 Th. Vitriolöl, nebst Wasser in der Hitze, und fügt dazu 87,2 Th. schwefelsaures Kali; oder man oxydirt 276 Th. (2 At.) krystallisirten Eisenvitriol, mit 49 Vitriolöl versetzt, in der Siedhitze durch Salpetersäure, und fügt 87,2 Th. schwefelsaures Kali hinzu; oder man mengt nach HEINTZ 10 Th. gepulverten krystallisirten Eisenvitriol mit 4 Th. Salpeter und 5 Vitriolöl, erwärmt, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, löst in der 4fachen Wassermenge von 80° und filtrirt. Bei längerem Hinstellen der concentrirten Lösung bei 0° oder etwas darüber schiefst der Alaun an; indem man öfters die erhaltenen Krystalle herausnimmt, und nach einigem Abdampfen der Flüssigkeit wieder hinein bringt, erhält man sie sehr grofs. Die Mutterlauge, mit etwas Schwefelsäure versetzt und abgedampft, scheidet ein weifses körniges Pulver oder eine Krystallrinde ab, Eisenalaun mit nur 8,5 bis 9 Proc. (3 At.) Krystallwasser, welcher, schnell mit kaltem Wasser gewaschen und in warmem gelöst, noch Oktaeder liefert. Die übrige Mutterlauge, noch weiter abgedampft, bis eine mit Flüssigkeit gemengte Salzmasse bleibt, dann wieder schnell gewaschen, lässt Alaun mit nur 2,9 bis 3,3 Proc. (1 At.) Wasser. Der käufliche Eisenalaun hält viel Alaunerde. W. HEINTZ (*Pogg.* 55, 331).

Regelmäfsige Oktaeder. Blass violett, RICHTER, HEINTZ, GM. Nach Andern farblos.

Der Eisenalaun bedeckt sich an der Luft langsam mit weifsem Pulver. W. RICHTER. Er schmilzt in seinem Krystallwasser, und geht unter Verlust desselben in eine dem gebrannten Alaun ähnliche gelbweifse schwammige Masse über; verliert bei heftigem Glühen unter Schmelzung 24,4 Proc. Schwefelsäure und lässt ein Gemenge von 15,1 Proc. Eisenoxyd und 17 schwefelsaurem Kali. W. RICHTER (*Repert.* 76, 361). Durch die Wärme wird der Alaun in das Salz c, in dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd und in freie Schwefelsäure zersetzt. $2(KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3) = [2(KO,SO^3) + Fe^2O^3,2SO^3] + Fe^2O^3,3SO^3 + SO^3$. Trocknet man daher gepulverten Eisenalaun zwischen 60 und 100° über Vitriolöl, so wird er erst feucht und lässt dann ein braungelbes Pulver, welches, mit Wasser behandelt, wohl noch einige Oktaeder liefert, doch sind diese wahrscheinlich wiedererzeugter Alaun. HEINTZ. Auch beim Auflösen des Alauns in wenig heifsem Wasser setzt sich zuerst grüngelbes Salz c ab, welches sich dann wieder zu Alaun auflöst. RICHTER. — [257] Der Eisenalaun löst sich in 5 Th. Wasser von 12,5°. ANTHON.

Krystallisirt.			ANTHON.	W. RICHTER.
KO	47,2	9,42	9,2	10,3
Fe^2O^3	78	15,56	15,1	14,9
$4SO^3$	160	31,92	32,2	30,9
24HO	216	43,10	43,5	43,5
$KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + 24Aq$	501,2	100,00	100,0	99,6

I. *Einfach-Chloreisenkalium.* — Die concentrirte Lösung der beiden Chlormetalle liefert beim Vermischen und Erkälten oder gelinden Abdampfen blaugrüne, wasserhaltende Krystalle. BERZELIUS. — [Aus einer kochend gesättigten Lösung von 3 Th. Chlorkalium und 4 Th. Einfach-Chloreisen setzen sich 2- u. 1-gliedrige Krystalle ab, welche aus KCl + FeCl + 2Aq bestehen. SCHABUS (*Sitzungsber. d. k. Akad. z. Wien.* 1850. 475). L.]

K. *Anderthalb-Chloreisenkalium.* — Die Lösung des Chlorkaliums in überschüssigem salzsauren Eisenoxyd liefert beim Verdunsten unter einer Glocke neben Vitriolöl kleine gelbrothe Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen Systems. Wenig Wasser zieht aus ihnen das Chloreisen, während Krystalle von Chlorkalium bleiben, wie sich dieses unter dem Mikroskop wahrnehmen lässt. In mehr Wasser löst sich Alles, aber beim Verdunsten entstehen zuerst farblose Krystalle von Chlorkalium, dann gefärbte von Chloreisenkalium, und bei dieser Concentration lösen sich die Chlorkaliumkrystalle, ohne alles Erwärmen oder Umrühren, wieder auf, um in Krystalle von Chloreisenkalium überzugehen. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 18, 483).

	Krystallisirt.		FRITZSCHE.
2KCl	149,2	45,57	44,72
2Fe	54	16,49	17,17
3Cl	106,2	32,44	31,39
2HO	18	5,50	
$2KCl,Fe^2Cl^3 + 2Aq$	327,4	100,00	

L. *Einfach-Fluoreisenkalium.* — KF,FeF. — Fällt beim Vermischen des flusssauren Kali's mit schwefelsaurem Eisenoxydul nieder. Sehr blassgrüne, körnige, wenig in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

M. *Anderthalb-Fluoreisenkalium.* — a. *Drittel-saures.* — Man tröpfelt wässriges Anderthalb-Fluoreisen in überschüssiges Fluorkalium. — b. *Halb-saures.* — Man verfährt umgekehrt. — In beiden Fällen erhält man kleine farblose, etwas in Wasser, besonders in heifsem, lösliche Krystalle. BERZELIUS (*Pogg.* 4, 129).

a.	$3KF,Fe^2F^3$.		b.	$2KF,Fe^2F^3$.		BERZELIUS.
3K	117,6	41,44	2K	78,4	34,71	33,88
2Fe	54	19,03	2Fe	54	23,90	24,06
6F	112,2	39,53	5F	93,5	41,39	
	283,8	100,00		225,9	100,00	

Eisen und Natrium.

A. *Eisenoxyd-Natron.* — 78 Th. (1 At.) Eisenoxyd, mit überschüssigem geglühten kohlensauren Natron gemengt, [258] treiben beim Glühen 23,19 (wenig über 1 At.) Kohlensäure aus, ein strengflüssiges Gemisch bildend. Dieses ist nach dem Erkalten leberbraun, von fettglänzendem muschligen Bruche, wird an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure rothbraun und matt, tritt an kaltes oder heifses Wasser ätzendes Natron (nebst dem überschüssigen kohlensauren) ab, während Natron-freies Eisenoxyd bleibt, nach dem Trocknen braunschwarz, leicht in verdünnter Salzsäure löslich, wobei etwas Magnet-

eisen (ungefähr 2,1 Proc. des Eisenoxyds betragend) zurückzubleiben pflegt. Gr. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 43, 117).

B. *Kohlensaures Eisenoxyd-Natron.* — Wie kohlensaures Eisenoxyd-Kali.

C. u. D. Mit *Borax* gibt Eisenoxyd auf Kohle in der innern Flamme ein dunkel buttelgrünes und bei noch vollständigerer Reduction zu Oxydul ein helleres blaugrünes Glas, welches sich bei wenig Eisen nach dem Erkalten farblos zeigt. Die Reduction wird durch Zusatz von Zinn beschleunigt. In der äufsern Flamme entsteht ein gelbrothes Glas, welches beim Erkalten gelb, dann bei weniger Oxyd farblos wird, bei mehr gelb bleibt. — Das *Phosphorsalz* verhält sich gleich dem Borax. BERZELIUS.

[E. *Pyrophosphorsaures Eisenoxydul-Natron.* — Nur in Lösung bekannt. Wird an der Luft roth, und gibt einen Niederschlag. Hydrothion färbt es braun, und Hydrothionammoniak fällt es vollständig. PERSOZ (*Ann. Pharm.* 65, 170).

F. *Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron.* — Erhalten durch Kochen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron und Fällen durch Weingeist. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann. Pharm.* 65, 390). Farblos und leicht löslich. Die Lösung kann zu Syrupdicke eingedampft werden, ohne sich zu trüben, wird aber dabei wie das Alaunerdesalz theilweise zersetzt. Bei freiwilliger Verdunstung zeigt sich selbst nach einem Monate keine Trübung oder Färbung. Von Hydrothion wird sie catechubraun gefärbt, ohne Ausscheidung von Schwefel. Hydrothionammoniak gibt eine grüne Färbung und erst nach einiger Zeit einen Niederschlag, der beim Auswaschen verschwindet und eine grünlich braune Lösung gibt. Die Formel des Salzes ist nach PERSOZ $P^{1\frac{1}{2}}O^{7\frac{1}{2}},Fe^2O^3 + (PO^5,2NaO) + xAq$ und nach FLEITMANN u. HENNEBERG $2Fe^2O^3,3PO^5 + 2(2NaO,PO^5) + 7Aq$.

			FLEITMANN u. HENNEBERG.
$2Fe^2O^3$	156	22,29	22,42
4NaO	124	17,71	
$5PO^5$	357	51,00	51,12
7HO	63	9,00	9,19
$2Fe^2O^3,3PO^5 + 2(2NaO,PO^5) + 7Aq$	700	100,00	

W.]

G. *Schwefel-Eisennatrium.* — 1. Man schmelzt 2 Th. Schwefelkies mit 1 kohlensaurem Natron. — 2. Man schmelzt Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron, Kohle und Eisen. — Dunkelgelb, gibt mit Wasser einen schwarzen Teig. BERTHIER.

H. *Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd-Natron.* — Durch Verwitterung von, in Alaunschiefer eingesprengtem Schwefelkies gebildet. Derb, von erdigem Bruche und hellgelbem Pulver; gar nicht in Wasser, schwierig in Salzsäure löslich. TH. SCHEERER (*Pogg.* 45, 190).

			SCHEERER.
NaO	31,2	5,00	5,20
$4Fe^2O^3$	312	49,98	49,63
$5SO^3$	200	32,04	32,44
9HO	81	12,98	13,11
$NaO,SO^3 + 4(Fe^2O^3,SO^3) + 9Aq$	624,2	100,00	100,38

Eisen und Baryum.

Durch Weifsglühen eines Gemenges aus Eisen und Baryt, oder Strontian, oder Kalk, mit oder ohne Kohle, gelang es GAY-LUSSAC u. THENARD nicht, eines der in diesen Alkalien enthaltenen Metalle mit dem Eisen zu verbinden.

A. *Eisen-Baryum.* — LAMPADIUS (*Schw.* 15, 146) erhielt durch Weifsglühen von 1 Th. Baryt mit 1 Eisenblech und 1/4 Kohlenstaub ein Metall, welches an der Luft bald zu Baryt und Eisenoxyd zerfiel. — CLARKE (*Gilb.* 62, 374) schmelzte vor dem Knallgasgebläse 2 Th. Baryum mit 1 Eisen zu einem spröden, bleifarbigen Gemisch zusammen.

[259] B. *Eisensaurer Baryt.* — Wässriges eisensaures Kali gibt mit verdünnten überschüssigen Barytsalzen einen voluminosen, dunkel kermesinrothen Niederschlag, der sich ohne Aenderung der Farbe waschen und bei 100° trocknen lässt. D. SMITH. Der frische Niederschlag ist cochenillroth, der gewaschene und getrocknete rosenroth oder ziegelroth und hat aus der Luft etwas Kohlensäure angezogen. WACKENRODER. Bei behutsamem Erhitzen verliert er blofs Wasser und wird grün; bei stärkerem entwickelt er auch Sauerstoffgas, unter Entfärbung. Vor dem Trocknen ist er durch Säuren zersetzbar, auch durch Kohlensäure; langsamer durch Schwefelsäure, als durch einige andere Säuren. D. SMITH. Er bleibt mit Schwefelsäure blassroth gefärbt. WACKENRODER.

Bei 100° getrocknet.			SMITH.
2BaO	153,2	56,08	52,81
Fe^2O^3	78	28,55	31,20
3O	24	8,78	9,66
2HO	18	6,59	6,33
$2(BaO,FeO^3 + Aq)$	273,2	100,00	100,00

C. *Schwefel-Eisenbaryum.* — 10 Th. schwefelsaurer Baryt, mit 10 trocknem Eisenvitriol im Kohlentiegel weifsgeglüht, geben 11,5 Schwefelmetall, also 62,6 Proc. Schwefelbaryum auf 37,4 Shwefeleisen haltend. Geschmolzen, von dichtem Bruche, dunkelgrau, metallglänzend. BERTHIER.

Eisen und Calcium.

Wässriges eisensaures Kali fällt nicht die Salze des Strontians, Kalks und der Bittererde. D. SMITH.

A. *Unterphosphorigsaurer Eisenoxydul-Kalk.* — Man kocht längere Zeit wässrigen phosphorigsauren Kalk mit überschüssigem kleesauren Eisenoxydul, lässt in einer verschlossenen Flasche erkalten, filtrirt schnell und verdunstet im Vacuum über Vitriolöl. — Grünliche Krystallrinden, welche beim Erhitzen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln. Es enthält 31,37 unterphosphorigsauren Kalk, 44,73 unterphosphorigsaures Eisenoxydul und 23,90 Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 12, 294).

B. *Schwefel-Eisencalcium.* — Durch Weifsglühen von 20 Th. krystallisirtem Gyps mit 20 trocknem Eisenvitriol im Kohlentiegel erhält man 17,23 Schwefelmetall als eine geschmolzene, blasige, weifsgraue, schwach metallglänzende Masse. BERTHIER.

Flussspath schmilzt leicht mit schwefelsaurem Eisenoxyd zusammen; aber gleich darauf zersetzt sich das Gemisch unter Entwicklung von Schwefelsäure. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 301).

Eisen und Magnium.

A. *Eisen-Magnium.* — Mit Oel befeuchtete Bittererde, vor dem Knallgasgebläse zum Schmelzen gebracht, schmilzt [260] mit Eisen zu einem metallglänzenden, spröden, von der Feile angreifbaren Gemisch zusammen. CLARKE.

B. *Kohlensaure Eisenoxydul-Bittererde.* — Der *Mesitinspath*, von der Krystallform des Kalkspaths und 3,36 spec. Gew., ist nach STROMEYER $= MgO,CO^2 + FeO,CO^2$.

Durch Vermittelung der kohlensauren Bittererde scheint das Eisenoxydhydrat etwas in Wasser löslich zu werden. BISCHOF (*J. pr. Chem.* 2, 70).

C. *Schwefelsaure Eisenoxydoxydul-Bittererde.* — *Botryogen.* — Hyacinthrothe schief rhombische Säulen von 2,039 spec. Gew. Hält 2,22 bis 6,71 Proc. schwefelsauren Kalk, 26,88 bis 17,10 schwefelsaure Bittererde, 35,88 bis 39,92 schwefelsaures Eisenoxydoxydul, 6,77 bis 6,85 basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, und 28,28 bis 31,42 Wasser nebst Verlust. BERZELIUS u. HAIDINGER (*Pogg.* 12, 491).

Eisen und Cerium.

Kohlenstoff-Eisen-Cerium. — Durch Weifsglühen von Ceroxyd und Eisenoxyd mit Kohle erhält man eine grüne porose, magnetische, sehr spröde, beim Feilen metallisch erscheinende Masse. GAHN.

Eisen und Glycium.

A. *Eisen-Glycium.* — Von H. DAVY erhalten: 1. Durch Weifsglühen eines Gemenges aus Süfserde, Eisen und Kalium; 2. Indem er schwach angefeuchtete, in Wasserstoffgas eingeschlossene Süfserde in den Kreis einer 1000 Doppelplatten starken Volta'schen Säule brachte, deren negativer Pol aus einem, durch die Elektricität in Fluss gerathenen, Eisendraht bestand.

B. *Kohlenstoff-Eisen-Glycium.* — Durch heftiges Weifsglühen eines Gemenges aus Süfserde, Eisen und Kienrufs. — Weifser und weniger ductil, als Eisen. Löst sich in Säuren zu einem Eisen- und Süfserde-Salz auf. STROMEYER.

Eisen und Alumium.

A. *Eisen-Alumium.* — Von H. DAVY wie das Eisenglycium, nach (2), dargestellt. — Weifser, als Eisen. — Bedeckt sich in Wasser, unter Aufbrausen, mit einem weifsen Pulver. Löst sich in Salzsäure zu salzsaurem Eisenoxydul und salzsaurer Alaunerde auf.

B. *Alaunerde-Eisenoxydul.* — *Zeilanit.* — Spinell (II, 297), in welchem ein Theil der Bittererde durch Eisenoxydul vertreten ist. — Schwarze Oktaeder, *Fig.* 2 u. 6, von 3,6 bis 3,8 spec. Gewicht. Härter als Quarz, durchscheinend oder undurchsichtig, von graugrünem Pulver, nicht vor dem Löthrohr schmelzbar, in Borax oder Phosphorsalz zu einem durch Eisen gefärbten Glase löslich, kaum von Säuren angreifbar.

[261]

	At.	*Zeilanit.*		ABICH. Ural.	ABICH. Iserwiese.	At.			ABICH. Vesuv.
MgO	2	40	17,45	17,58	17,70	9	180	24,69	25,94
FeO	1	35	15,27	13,97	19,29	1	35	4,80	5,06
Al^2O^3	3	154,2	67,28	65,27	59,66	10	514	70,51	67,46
SiO^3	.	.	.	2,50	1,79	.	.	.	2,38
		229,2	100,00	99,32	98,44		729	100,00	100,84

Anhang: — *Chlorospinell*, von Slatoust. — Regelmäfsige Oktaeder, von 3,593 spec. Gew. und der Härte des Topases; an den Kanten durchscheinend, grasgrün, von graugrünem Pulver; wird bei jedesmaligem Erhitzen braungrün; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; schmilzt mit kohlensaurem Natron zu einer grünweifsen Masse; löst sich als Pulver leicht in Borax oder Phosphorsalz zu einem grünen, nach dem Erkalten farblosen Glase. Ist als Spinell, MgO,Al^2O^3, zu betrachten, in welchem ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten ist, wie dieses auch, nur in geringerem Grade, bei dem Zeilanit von Iserwiese der Fall ist. G. Rose (*Pogg.* 50, 652).

	At.		*Chlorospinell.*	G. Rose.	At.			G. Rose.
CaO	.	.	.	0,27				
MgO	12	240	27,17	26,77	7	140	26,60	27,49
CuO	.	.	.	0,27	.	.	.	0,62
Fe^2O^3	1	78	8,83	8,70	1	78	14,82	14,77
Al^2O^3	11	565,4	64,00	64,13	6	308,4	58,58	57,34
		883,4	100,00	100,14		526,4	100,00	100,22

[Ebelmen setzte ein Gemenge von 3,30 Th. Alaunerde, 2,57 Eisenoxyd und 2,50 Boraxsäure der Hitze des Porcellanofens aus, und erhielt eine Masse, deren ganze Oberfläche mit hellbraunen, durchsichtigen oder durchscheinenden, sich durchkreuzenden Blättchen besetzt war, welche Quarz ritzten. — Die Verbindung Al^2O^3,FeO ist von Lippe aufgefunden worden und *Hercynit* genannt (*Ann. Pharm.* 68, 266). W.]

C. *Kohlenstoff-Eisen-Alumium.* — Durch heftiges Weifsglühen eines innigen Gemenges von Alaunerde und dem Kohlenstoffeisen d (III, 199). — Sehr spröde und weifs; gibt bei der Analyse 6,4 Proc. Alaunerde. Liefert, mit 15 Th. Stahl zusammengeschmolzen, ein dem indischen Stahl ähnliches Gemisch. Faraday u. Stodart.

D. *Schwefelsaures Alaunerde-Eisenoxydul.* — a. *Eine Art von Federsalz.* — Durch Verwittern von, in Schieferton vertheiltem, Schwefelkies in den verlassenen Kohlengruben von Hurlet und Campsie gebildet. — Amiantähnliche, aus farblosen, seidenglänzenden Fasern bestehende Masse, sich an feuchter Luft bräunend, leicht in Wasser löslich, bei dessen freiwilligem Verdunsten Krystalle von Eisenvitriol anschiefsen, während die Alaunerde in der Mutterlauge bleibt. Phillips (*Ann. Phil.* 21, 446).

			Phillips.
6FeO	210	20,72	20,7
Al^2O^3	51,4	5,07	5,2
$8SO^3$	320	31,58	30,9
48HO	432	42,63	43,2
$6(FeO,SO^3)+Al^2O^3,2SO^3+48Aq$	1013,4	100,00	100,0

b. *Eine andere Art von Federsalz.* — Weifse, seidenglänzende amiantähnliche Faserbündel, von styptischem Geschmack, bei gelindem Erwärmen ihr Wasser verlierend, leicht schmelzbar, völlig und ohne Farbe in Wasser löslich. von unbekannter Herkunft. Berthier (*Schw.* 33, 472). — Eine ähnliche Zusammensetzung hat die *Bergbutter*, welche bei Wetzelstein bei Saalfeld in weissen traubigen und nierenförmigen Stücken vorkommt. Brandes (*Schw.* 39, 417).

[262]

			Berthier. Federsalz.	Brandes. Bergbutter.
NH^3	.	.	.	1,78
NaO	.	.	.	0,72
MgO	.	.	0,8	0,81
2FeO	70	12,40	12,0	10,12
Al^2O^3	51,4	9,11	8,8	7,11
$5SO^3$	200	35,44	34,4	35,33
27HO	243	43,05	44,0	44,13
$2(FeO,SO^3)+Al^2O^3,3SO^3+27Aq$	564,4	100,00	100,0	100,00

c. Ein anderes *Federsalz*, in der Zusammensetzung dem Alaun entsprechend. Aus der Quecksilbergrube bei Mörsfeld. Gelbweifse, seidenglänzende, aus zarten parallelen Fasern bestehende Masse. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 399). — Dasselbe Salz erhält man künstlich durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und schwefelsaurer Alaunerde mit einem grofsen Ueberschuss von Schwefelsäure. Das Gemisch, an einem mäfsig warmen Orte in einer Porcellanschale mit rauhen Wänden verdunstend, wittert in seidenglänzenden langen, zu Büscheln vereinigten Fäden aus, welche leicht über den Rand der Schale steigen. KLAUER (*Ann. Pharm.* 14, 261).

			RAMMELSBERG.	KLAUER.
KO	.	.	0,43	
MgO	.	.	0,24	
FeO	35	7,57	9,37	7,88
Al^2O^3	51,4	11,12	10,91	11,30
$4SO^3$	160	34,60	36,02	35,79
24HO	216	46,71	43,03	45,03
$FeO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24Aq$	462,4	100,00	100,00	100,00

d. *Bittererde-haltendes Federsalz.* — Durch Verwittern von in Schiefer eingesprengtem Schwefelkies, unter dem Fort Arles gebildet. Weifse, grünliche oder gelbliche Concretion, Lackmus röthend, von styptischem Geschmacke, in der Hitze schmelzend, und unter Aufblähen eine röthliche porose Masse lassend. BOUIS (*J. Chim. med.* 12, 628).

			BOUIS.
MgO	20	5,54	5,30
FeO	35	9,68	10,19
Al^2O^3	51,4	14,22	13,15
$3SO^3$	120	33,21	32,18
15HO	135	37,35	39,18
$MgO,SO^3+FeO,SO^3+Al^2O^3,SO^3+15Aq$	361,4	100,00	100,00

E. *Schwefelsaures Alaunerde-Eisenoxyd.* — Frisch bereitetes, noch feuchtes Alaunerdehydrat, mit wässrigem dreifach-schwefelsauren Eisenoxyd geschüttelt, nimmt daraus alles Eisenoxyd nebst der meisten Schwefelsäure auf, und schwillt bei hinlänglicher Eisenlösung um das Vierfache auf. Hierbei geht eine kleine Menge Alaunerde in die Flüssigkeit über. Ein Ueberschuss der Eisenlösung bleibt unverändert. — Die erhaltene Verbindung, mit heifsem Wasser gewaschen, löst sich leicht in kalter verdünnter Schwefelsäure, schwer in kalter verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure; sie tritt an Kalilauge viel Alaunerde ab. ANTHON (*Repert.* 77, 114).

Behandelt man das Alaunerdehydrat auf gleiche Weise mit salz-, salpeter- oder essig-saurem Eisenoxyd, so verwandelt es sich in eine braune, zähe Gallerte; die darüber stehende dunkelbraune, Alaunerde haltende Flüssigkeit liefert beim Abdampfen eine Gallerte; sie gibt mit Kleesäure hellbraune kleine Flocken, und mit Einfach-Cyaneisenkalium [263] einen gallertartigen braunen Niederschlag, welcher erst bei Zusatz von Salzsäure blau wird. ANTHON.

Eisen und Silicium.

A. *Silicium-Eisen.* — 1. Von H. DAVY dargestellt, wie das Eisenalumium; bei Behandlung mit Salzsäure Kieselerde absetzend. — 2. Indem CLARKE Kieselerde mit Eisen in einem Kohlentiegel vor das Knallgasgebläse brachte, so erhielt er ein weifses Metall, und bei Anwendung von wenig Eisen ein fast eisenfreies Silicium. — 3. Beim Schmelzen von reinem Eisen in einem Thontiegel bildet sich ein Eisen,

welches 0,54 Proc. Silicium enthält, und schwieriger zu feilen und zu hämmern ist, als reines Eisen. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 16, 15). — 4. Durch Weifsglühen von Eisenfeile mit Fluor-Siliciumkalium erhält man Fluorkalium, Fluoreisen und Siliciumeisen. Letzteres bleibt beim Ausziehen der ersteren mit heifsem Wasser zurück. Es löst sich in den Säuren, selbst in Kieselflusssäure, unter Oxydation des Siliciums auf; es verwandelt sich, feucht der Luft dargeboten, in einen rostgelben Ocher. Berzelius.

B. *Kieselsaures Eisenoxydul.* — a. *Halb.* — Erzeugt sich öfters beim Frischen des Eisens und beim Garmachen des Schwarzkupfers, im letztern Falle mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen gemengt. Zeigt dieselbe Krystallform nebst denselben Blätterdurchgängen, auch denselben Glanz und dieselbe Härte, wie der Chrysolith (II, 356), auch in dem Falle, wo halb-kieselsaurer Kalk beigemischt ist. Salzsäure zieht das Eisenoxydul aus, und lässt die Kieselerde (als Gallerte, Kobell) zurück. Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* 24, 359), Walchner (*Schw.* 39, 71). Vgl. Miller (*Pogg.* 23, 559).

			Mitscherlich.		Walchner.		
			a	b	c	d	e
KO					0,20	0,29	0,19
MgO			0,65		1,90	1,41	1,31
MnO					1,30	2,65	1,46
2FeO	70	69,31	67,24	69,07	Fe^2O^3 61,23	62,04	63,32
CuO							2,65
Al^2O^3					1,56		1,25
SiO^2	31	30,69	31,16	30,93	32,96	32,35	29,25
	101	100,00	99,05	100,00	99,15	98,74	99,43

a sind Krystalle vom Eisenfrischen; b vom Kupfergarmachen; das beigemengte Schwefeleisen und Schwefelkupfer wurde bei der Analyse abgerechnet; c vom Eisenfrischen, von 3,7 spec. Gew., von Dax in den Pyrenäen; d vom Eisenfrischen, dem Hyalosiderit sehr ähnlich, von 3,529 spec. Gew., von Bodenhausen am Harz; e vom Kupfergarmachen, von 3,87 spec. Gew., von Lautenthal am Harz.

Hierher gehört auch der *Hyalosiderit* und der *Fayalit*, nur dass in diesem ein grofser Theil des Eisenoxyduls durch Bittererde und andere Basen vertreten ist. Der *Hyalosiderit* hat die Form des Chrysoliths, 2,875 spec. Gew., ist härter als Apatit, gelbbraun, und an den Kanten mit hyacinthrother Farbe durchscheinend. Wenn er nicht magnetisch ist, so wird er es beim Glühen, unter schwarzer Färbung; bei stärkerem Glühen schmilzt er zu einer schwarzen magnetischen Kugel. Er [264] gibt mit Borax oder Phosphorsalz die Reactionen des Eisens, und mit Phosphorsalz zugleich ein Kieselskelett. Er löst sich schwer in kalter concentrirter Salzsäure, und liefert beim Abdampfen eine Gallerte. Walchner (*Schw.* 39, 65). — Der *Fayalit* ist theils von krystallischem Gefüge, theils geflossen und blasig: zeigt 4,138 spec. Gew., ist weicher als Quarz, grünschwarz, und stark refractorisch. Er schmilzt sehr leicht und ruhig unter Entwicklung schwefliger Säure zu einer metallglänzenden Kugel: löst sich leicht in Borax und Phosphorsalz. Er wird durch kalte rauchende Salzsäure in eine Gallerte verwandelt; wenn man jedoch diese nach dem Auswaschen mit Wasser mit kohlensaurem Kali kocht, welches die gallertartige Kieselerde löst, so bleibt noch ein anderes, selbst nicht in kochendem Vitriolöl lösliches Mineral, welches demnach mit dem löslichen Mineral (dem reineren Fayalit) innig gemengt war. C. G. Gmelin (*Pogg.* 51, 160).

Hialosiderit.			WALCHNER.	Löslicher Theil des Fayalits.			C. G. GMELIN.	FELLENBERG.
KO	.	.	2,79	CaO	.	.	.	0,43
4MgO	80	32,92	32,40	MnO	.	.	2,94	0,79
MnO	.	.	0,48	2FeO	70	69,31	65,84	62,57
2FeO	70	28,80	29,71	CuO	.	.	0,60	0,32
$3SiO^2$	93	38,29	31,64	PbO	.	.	.	1,71
Al^2O^3	.	.	2,21	$1SiO^2$	31	30,69	24,93	31,04
Cr^2O^3	.	.	Spur	Al^2O^3	.	.	1,84	3,27
				FeS	.	.	2,77	
				S und Cl	.	.	.	Spur
	243	100,00	99,23		101	100,00	98,92	100,13

Bei WALCHNERS Analyse bedeuten die 29,71 nicht Eisenoxydul, sondern Eisenoxydoxydul. — Der unlösliche Theil des Fayalits zeigt in seiner Zusammensetzung solche Verschiedenheiten, dass er keine Berechnung zulässt.

Knebelit. — FeO,MnO,SiO^2. — Wird durch Salzsäure unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt. DÖBEREINER (*Schw.* 21, 49).

	Knebelit.		DÖBEREINER.
MnO	36	35,30	35,0
FeO	35	34,31	32,0
SiO^2	31	30,39	32,5
	102	100,00	99,5

b. *Einfach.* — Findet sich bisweilen in der Schlacke des Hoheisenofens (zum Theil mit einfach-kieselsaurem Kalk gemischt) in grünlichen, oft durchsichtigen Krystallen, denen des Augits entsprechend. MITSCHERLICH.

Beim 1stündigen Schmelzen eines Gemenges von 1 At. SiO^2 und 1 At. Fe^2O^3 im Kohlentiegel entsteht unter Reduction von Eisen eine Schlacke (a), der beim Frischen des Eisens zuletzt fallenden Frischschlacke ähnlich, ungefähr $= FeO,SiO^2$; das dabei reducirte Eisen ist kein Roheisen, sondern sehr geschmeidig, zum Theil von 8,089 spec. Gew.; das kieselsaure Eisenoxydul scheint daher die Verbindung von Kohle und Silicium mit dem Eisen zu hindern. — Bei mehrstündigem Schmelzen im Gebläsefeuer wird aus der Schlacke noch mehr Eisen reducirt, ebenfalls geschmeidig und nur 0,59 Proc. Kohle nebst einer Spur Silicium haltend, und die Schlacke (b) ist ziemlich genau $= 2FeO,3SiO^2$. — SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 178).

Schlacke (a).			SEFSTRÖM.		Schlacke (b).		SEFSTRÖM.
FeO	35	53,03	51,2	2FeO	70	42,94	46,05
SiO^2	31	46,97	49,6	$3SiO^2$	93	57,06	53,95
FeO,SiO^2	66	100,00	100,8	$2FeO,3SiO^2$	163	100,00	100,00

Pyrosmalith. — $15(MnO,SiO^2) + 15(FeO,SiO^2) + Fe^2Cl^3,3Fe^2O^3$, 3 Aq? — Regelmäfsig 6seitige Säulen, die Randkanten 2fach abgestumpft. [265] Spaltbar senkrecht auf die Axe, weniger leicht parallel mit den Seitenflächen. Spec. Gew. 3,081; aufsen gelbbraun, innen grüngelb; undurchsichtig, von hellgrünem Pulver. Entwickelt vor dem Löthrohr unter schwarzbrauner Färbung Dämpfe von Wasser, Salzsäure und Anderthalb-Chloreisen, und schmilzt zur schwarzen magnetischen Kugel. Löst sich mit den Reactionen des Mangans und Eisens leicht in Borax, schwer in Phosphorsalz. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung der Kieselerde. HISINGER (*Schw.* 23, 63). Salzsäure zersetzt ihn bei längerer Digestion völlig, ohne Bildung einer Kieselgallerte. H. ROSE.

			Hisinger.
Ca	.	. .	1,21
15MnO	540	22,35	23,45
15FeO	525	21,73	20,78*)
30SiO²	930	38,49	35,85
4Fe²O³	312	12,91	12,34*)
3(Cl—O)	82,2	3,40	2,91
3HO	27	1,12	unbestimmt
	2416,2	100,00	

c. *Sechsfünftel.* — *Eisenreiche Hornblenden: α. Arfvedsonit.* 5(NaO; CaO; MgO; MnO; FeO),6SiO². — u¹ : u = 123° 55′. Schmilzt schon in der Lichtflamme, kocht vor dem Löthrohr stark auf und gibt eine schwarze magnetische Kugel. Löst sich nicht in Säuren und Kalilauge. v. Kobell (*J. pr. Chem.* 13, 3).

	At.			Kobell (aus Grönland).
NaO	4	124,8	8,77	8,00
CaO	1	28	1,97	1,50
MgO	.	. .	. .	0,42
MnO	.	. .	. .	0,62
FeO	15	525	36,93	36,12
SiO²	24	744	52,33	49,27
Al²O³	.	. .	. .	2,00
Cl	.	. .	. .	0,24
		1421,8	100,00	98,17

β. Aegyrin. — 5(KO; NaO; CaO; MgO; MnO; FeO), 6SiO². — Gleicht äufserlich der Hornblende. Schmilzt zu einer schwarzen Kugel; gibt mit viel Borax eine grüne durchsichtige Perle, mit mehr eine schwarze; gibt mit Phosphorsalz ein grünes Glas nebst Kieselskelett; löst sich reichlich in kohlensaurem Natron zu einer braunen undurchsichtigen Perle. Hält Titaneisen eingesprengt. Plantamour (*J pr. Chem.* 24, 300).

	At.			Plantamour (von Esmark).
KO	1	47,2	2,54	2,96
NaO	4	124,8	6,70	7,79
CaO	4	112	6,03	5,91
MgO	5	100	5,37	5,88
MnO	1	36	1,93	2,07
FeO	12	420	22,56	24,38
SiO²	30	930	49,96	46,57
Al²O³	1	51,4	2,76	3,41
TiO²	1	40	2,15	2,02
F	.	. .	. .	Spur
		1861,4	100,00	100,99

Zieht man von den 27 At. stärkerer Basis 1 At. für die Titansäure und 1 At. für die Alaunerde ab, so bleiben 25 At. auf 30 At. Kieselerde = 5 : 6.

[266] d. *Fünfviertel.* — *Krokydolith* oder *Blaueisenstein.* — (NaO; MgO), 2SiO² + 3(FeO,SiO²) + 5 Aq. — Dem Asbest sehr ähnlich, lang- und zartfaserig; von 3,20 spec. Gew. und der Härte des Flussspaths; in Masse indigblau, in einzelnen Fasern lavendelblau. Verliert, bei abgehaltener Luft gelinde geglüht, Wasser, nimmt an Volum ab, und wird matt, behält aber sein faseriges Gefüge; färbt sich dabei, wenn Luft hinzutritt, rothbraun, dann braunroth,

---

*) Hisinger fand an Eisen im Ganzen 35,48 Proc. Eisenoxyd, von welchem er aber annimmt, dass der gröfsere Theil als Oxydul im Mineral enthalten sei. Der vorausgehenden Berechnung gemäfs habe ich $^{15}/_{23}$ des von Hisinger erhaltenen Oxyds als Oxydul und $^{8}/_{23}$ als Oxyd angenommen.

erhält aber beim Erhitzen in Wasserstoffgas sein voriges Ansehen wieder. Schmilzt bei starkem Rothglühen, schon in der Weingeistflamme, zu einem aufgeblähten, schwarzen, sehr magnetischen Glase; Wasserstoffgas reducirt aus demselben beim Schmelzen Eisen. Gibt mit Borax die Reactionen des Eisens. Löst sich nicht in kalter oder erhitzter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure. STROMEYER u. HAUSMANN (*Schw.* 64, 50).

	At.			STROMEYER.	
NaO	2	62,4	6,88	7,03 bis	7,11
CaO				0,02 „	0,05
MgO	1	25	2,20	2,32 „	2,64
Mn^2O^3				0,17 „	0,02
FeO	9	315	34,71	33,88 „	34,38
SiO^2	15	465	51,25	50,81 „	51,64
HO	5	45	4,96	5,58 „	4,01
		907,4	100,00	99,81	99,85

e. *Vierfach.* — Die Lösung des Einfachchloreisens in weniger als 2500 Th. Wasser gibt mit wässrigem 4fach-kieselsauren Natron einen grüngrauen Niederschlag. WALCKER.

C. *Kieselsaures Eisenoxyd.* — a. *Einfach.* — *Eisensinter* aus der Grube Himmelfahrt bei Freiberg. — $Mn^2O^3,SiO^2 + Fe^2O^3,SiO^2 + 12$ Aq. — Setzt sich aus dem Grubenwasser ab, welches schwefelsaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalk mit überschüssiger Säure hält, und wohl aus Flussspath Flusssäure entwickelte, welche den Quarz löste. Sternförmig faserig ins Muschlige; von 2,28 spec. Gewicht. Gibt beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser, welches Glas nicht ätzt; tritt an Wasser Spuren schwefelsaurer Salze ab. Löst sich schnell in Salzsäure mit brauner, nach dem Erhitzen gelber Farbe, unter Entwicklung von Chlor und Abscheidung gallertartiger Kieselerde. KERSTEN (*J. pr. Chem.* 22, 1).

			KERSTEN.	
Mn^2O^3	80	24,32	25,01 bis	26,54
Fe^2O^3	79	24,01	22,90 „	21,00
$2SiO^2$	62	18,84	18,98 „	18,07
12HO	108	32,83	33,00 „	32,82
	329	100,00	99,89	98,43

b. *Anderthalb.* — *Gelberde* von Amberg. — $2(Fe^2O^3; Al^2O^3), 3SiO^2 + 4$Aq. KÜHN (*Schw.* 51, 466).

Gelberde.			KÜHN.
MgO			1,38
$5Fe^2O^3$	390	36,79	37,76
$3Al^2O^3$	154,2	14,54	14,21
$12SiO^2$	372	35,09	33,23
16HO	144	13,58	13,24
	1060,2	100,00	99,82

c. *Zweifach.* — *Hisingerit.* — $Fe^2O^3,2SiO^2 + 4$Aq. — Amorph, von unebenem muschligen Bruche. Schwarz, von gelbbraunem Pulver. Gibt beim Erhitzen Wasser; rundet sich vor dem Löthrohr bloſs an den Kanten ab, und wird matt und magnetisch. HISINGER (*Pogg.* 13, 505). Wird durch Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte zersetzt. Bei [267] der Analyse des, auch *Thraulit* genannten, Hisingerits von Bodenmais wurde der beigemengte Magnetkies sowohl von HISINGER, als von KOBELL (*Pogg.* 14, 467; *Schw.* 62, 198) abgezogen.

Hisingerit.			HISINGER. Riddarhyttan.	HISINGER. Bodenmais.	KOBELL. Bodenmais.
Fe^2O^3	78	44,32	45,95	51,53	50,86
$2SiO^2$	62	35,23	36,30	31,78	31,28
4HO	36	20,45	20,70	20,00	19,12
	176	100,00	102,95	103,31	101,26

HISINGER fand im Mineral von Riddarhyttan 44,39 Proc. und in dem von Bodenmais 49,87 Proc. Fe^3O^4, was oben auf Fe^2O^3 berechnet ist. KOBELL fand in dem von Bodenmais 5,7 Proc. FeO, welches er aber vom beigemengten Magnetkies ableitet. Hieraus erklärt sich vielleicht der bei den Analysen sich zeigende Ueberschuss des Eisenoxyds über die Kieselerde; wäre dieser jedoch in der Zusammensetzung des Hisingerits selbst begründet, so ist dieser vielleicht als $2Fe^2O^3,3SiO^2 + 4$ Aq zu betrachten, der Gelberde analog. — [Vergl. RAMMELSBERG *Handw.* 4. Suppl. 401. L.]

Der *Ocher*, welchen das heifse Mineralwasser von Lucca an der Luft absetzt, wahrscheinlich aus darin enthaltenem kieselsauren Eisenoxydul, und welcher sich in Salzsäure unter Abscheidung von Kieselgallerte löst, hält [aufser Wasser?] 57,17 Proc. Eisenoxyd auf 42,86 Kieselerde. H. DAVY (*Schw.* 35, 78). [Fe^2O^3, $2SiO^3$ gibt 55,71 Proc. Eisenoxyd auf 44,29 Kieselerde.]

d. *Dreifach.* — *Nontronit* — $Fe^2O^3,3SiO^2 + 5$ Aq. Derb, von splittrigem oder erdigem Bruch, durchscheinend oder undurchsichtig, zeisiggrün bis strohgelb. Entwickelt unter Wasser Blasen und wird durchsichtig. Zerknistert vor dem Löthrohr, wird gelb, dann braun, dann schwarz und magnetisch, ohne zu schmelzen. Löst sich nicht in kalter, leicht in erhitzter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure unter Abscheidung von Kieselgallerte. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 36, 22); JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 101); BIEWEND (*J. pr. Chem.* 11, 162).

	Nontronit.			BERTHIER.	JACQUELAIN.	BIEWEND.
	At.			St. Pardoux.	Montmort.	Andreasberg.
CaO					0,19	Spur
MgO				2,1		
MnO						Spur
ZnO					Spur	
CuO					0,90	
Fe^2O^3	1	78	36,11	29,0	35,69	37,30
Al^2O^3				3,6	3,31	
SiO^2	3	93	43,06	44,0	41,31	41,10
HO	5	45	20,83	18,7	18,63	21,56
Thon				1,2		
		216	100,00	98,6	100,03	99,96

e. *Vierfach.* — *Anthosiderit.* — $Fe^2O^3,4SiO^2 +$ Aq? — Zartfaserig, von ungefähr 3,0 spec. Gew., gibt am Stahl Funken, ocherbraun, in dünnen Splittern durchscheinend. HAUSMANN u. SCHNEDERMANN (*Pogg.* 52, 292).

	Anthosiderit.		SCHNEDERMANN.
Fe^2O^3	78	36,97	34,99
4SiO	124	58,77	60,08
HO	9	4,26	3,59
	211	100,00	98,66

Fügt man vierfach-kieselsaures Natron allmälig zu salzsaurem Eisenoxyd, so löst sich der erzeugte Niederschlag, bis auf etwas Kieselerde, immer sogleich wieder auf unter dunkler Färbung der Flüssigkeit. Diese lässt beim Abdampfen eine rothbraune, an den Kanten durchscheinende Masse von muschligem Bruch; Wasser zieht daraus unter [268] Knistern Chlornatrium nebst dem überschüssigen salzsauren Eisenoxyd, und lässt kieselsaures Eisenoxyd als hellbraungelbes Pulver, welchem Salzsäure alles Eisenoxyd entzieht. — Mit überschüssigem dreifach-schwefelsauren Eisenoxyd gibt vierfach-kieselsaures Natron blofs beim Kochen einen Niederschlag; aber wenn letzteres Salz vorwaltet, so erstarrt das Gemisch in 24 Stunden. WALCKER (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 371).

Kieselsaures Eisenoxyd mit kohlensaurem Kali. — a. *Halbsaures.* — *Glaubers Eisenbaum.* — Bringt man ein Stück völlig getrocknetes Einfach-Chloreisen in Kieselfeuchtigkeit (durch Schmelzen von 1 Th. Quarz mit 3 Th. kohlensaurem Kali und Lösen in Wasser erhalten), so erheben sich von demselben sogleich weifse, dünne, Band- und Faden-förmige Säulen oder Aeste bis zur Oberfläche

der Flüssigkeit, daselbst eine Decke bildend; ihre Farbe ist erst grün, dann braun, und sie lassen sich nach behutsamem Abgiefsen der Flüssigkeit aufbewahren. R. Böttger (*J. pr. Chem.* 10, 60). — Einfach-Chloreisen gibt senkrecht aufsteigende weifse Aeste, welche sich durch Oxydation grün, dann schwarz, dann roth färben. Anderthalb-Chloreisen gibt rothgefärbte. Auch Eisen- und Kupfer-Vitriol geben Bäume. In der Spitze eines jeden Astes befindet sich eine Gasblase, welche durch ihr in die Höhe Steigen das Eisensalz mit sich erhebt. Entfernt man die Gasblase, so hört das Wachsen dieses Astes auf. Eine grofse Gasblase erzeugt einen dicken hohlen Ast, der sich in einen halbkugelförmigen Gipfel endigt. Wird in der hohlen Röhre durch eine frische Blase mehr Eisensalz in die Höhe gerissen, so durchbricht sie den Gipfel und erfüllt die ganze Flüssigkeit mit krummen Fäden, welche in eine mit Gas gefüllte Kugel auslaufen. Unter a ist der, mit bis zur anfangenden Röthung erhitztem Einfach-Chloreisen, unter b der mit weifsgebliebenem Einfach-Chloreisen, und unter c der mit Eisenvitriol erhaltene Eisenbaum untersucht, nach vorherigem Zerreiben und Auswaschen mit Wasser. Mulder (*J. pr. Chem.* 22, 41).

			Mulder.		
			a	b	c
$6Fe^2O^3$	468	66,91	67,0	67,2	66,7
$3SiO^2$	93	13,30	12,7	13,7	13,8
$2KO$	94,4	13,50	13,7	. .	14,7
$2CO^2$	44	6,29	6,6	. .	4,8
$3(2Fe^2O^3,SiO^2) + 2(KO,CO^2)$	699,4	100,00	100,0		100,0

Die Kohlensäure wurde blofs aus dem Verluste berechnet. Mulder betrachtet die Verbindung als kieselsaures Kali mit kohlensaurem Eisenoxyd.

b. *Vierfach-saures.* — Der mit Kieselfeuchtigkeit und salzsaurem Eisenoxyd erhaltene Niederschlag hält 25,3 Proc. Eisenoxyd, 45,3 Kieselerde, 21,1 Kali und 9,9 Kohlensäure. Mulder.

Kieselsaure Doppelsalze, einerseits Eisenoxyd und Alaunerde, andererseits Eisenoxydul und andere stärkere Basen haltend.

Chamoisit. — $2(5FeO,SiO^2) + Al^2O^3,SiO^2 + 12Aq.$ — Derb; Bruch körnig, uneben oder erdig; spec. Gew. 3,0 bis 3,4; dunkelgrüngrau; magnetisch. Wird beim Erhitzen unter Wasserverlust stärker magnetisch und schwarz, und bei Luftzutritt röthlich. Löst sich leicht in Salzsäure unter Abscheidung einer durch Asphalt geschwärzten Kieselgallerte. Berthier (*Schw.* 33, 245).

	Chamoisit.		Berthier (von Chamoisin).
$10FeO$	350	58,10	60,5
Al^2O^3	51,4	8,53	7,8
$3SiO^2$	93	15,44	14,3
$12HO$	108	17,93	17,4
	602,4	100,00	100,0

Bohnerz, aus dem Albinger Stollen bei Kandern. — $10FeO,3SiO^2 + Al^2O^3,SiO^2 + 5Aq?$ — Bohnen von 1 Linie bis 2 Zoll Durchmesser, dünnschalig abgesondert, von 3,1 spec. Gew., schmutzig-olivengrün ins [269] Gelbe. Löst sich langsam, aber völlig in Salpetersalzsäure, und gibt beim Abdampfen eine Kieselgallerte. Walchner (*Schw.* 51, 219).

	Bohnerz.		Walchner.	
CaO u. MnO	. .	. .	Spur	Spur
$10FeO$	350	61,36	61,61	bis 62,44
Al^2O^3	51,4	9,01	8,58	„ 8,46
$4SiO^2$	124	21,74	20,85	„ 21,66
$5HO$	45	7,89	8,18	„ 7,92
	570,4	100,00	99,22	100,48

Einfacher, aber weniger der Analyse entsprechend ist die Formel $3(3FeO,SiO^2) + Al^2O^3,SiO^2 + 5Aq.$

[illegible] SiO^2) + $Al^2O^3,3SiO^2$ + 7 Aq. — Blättrig, von 3,0 [illegible] glänzend, rabenschwarz, von grünschwarzem Pulver. [illegible] ammoniakalisches Wasser; schmilzt vor dem Löthrohr [illegible] glänzenden Kugel; gibt mit kohlensaurem Natron [illegible] mit Eisenreaction völlig in Borax, und unter Ausscheidung [illegible] in Phosphorsalz. Löst sich selbst in erwärmter concen[illegible] unvollständig. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 127).

	Stilpnomelan.		RAMMELSBERG, im Mittel.
KO, mit Spur NaO	.	.	0,75
CaO	.	.	0,52
MgO	20	2,54	2,39
8FeO	280	3,60	36,04
Al^2O^3	51,4	6,54	6,75
$12SiO^2$	372	47,31	45,02
7HO	63	8,01	7,96
	786,4	100,00	99,43

[illegible] — 8FeO,$6SiO^2$ + Al^2O^3,SiO^2 + Aq? — Faserig, etwas blättrig, von [illegible] Gewicht, nelkenbraun, halbmetallglänzend. Schmilzt leicht zu schwar[illegible]; gibt mit Borax ein schwarzgrünes Glas. Wird von Säuren nicht [illegible]. DUFRÉNOY (*J. pr. Chem.* 11, 132).

	Gedrit.		DUFRÉNOY.
CaO	.	.	0,67
MgO	20	3,69	4,13
7FeO	245	45,17	45,83
Al^2O^3	51,4	9,47	9,31
$7SiO^2$	217	40,01	38,81
HO	9	1,66	2,30
	542,4	100,00	101,05

Ilvait. — 2(2FeO,SiO^2) + Fe^2O^3,SiO^2; oder genauer: 4(2FeO,SiO^2) + 2(2CaO, SiO^2) + 3(Fe^2O^3,SiO^2). — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 54, 62 (ohne p-Fläche) u. a. Gestalten; u' : u (*Fig.* 62) = 112° 36′; *a* : u = 128° 29′. HAUY. Spec. Gew. 3,9 bis 4,0; härter als Apatit; undurchsichtig, halbmetallglänzend, grauschwarz Schmilzt vor dem Löthrohr leicht zu einer schwarzen magnetischen Kugel. Löst sich mit Eisenreaction in Borax und Phosphorsalz, in letzterem unter Ausscheidung des Kieselskelets. Löst sich leicht und völlig in erwärmter Salzsäure, eine Gallerte bildend.

	At.	*Ilvait.*		STROMEYER.	RAMMELSBERG, im Mittel.
CaO	4	112	12,37	13,78	11,26
MnO	.	.	.	1,59	1,51
FeO	8	280	30,94	31,90	32,63
Fe^2O^3	3	234	25,86	23,00	22,78
Al^2O^3	.	.	.	0,61	
SiO^2	9	279	30,83	29,28	29,46
HO	.	.	.	1,27	1,60
		905	100,00	101,43	99,24

[270] In STROMEYERS ursprünglicher Analyse war alles Eisen als Oxydul bestimmt, welches 52,14 Proc. betrug. KOBELL fand, dass das Mineral 23 Proc. an Eisenoxyd hält, und die hiernach berechnete Analyse STROMEYERS findet sich auf der vorstehenden Tafel.

Cronstedtit. — 3FeO,SiO^2 + Fe^2O^3,SiO^2 + 3 Aq? — Regelmäfsig 6seitige Säulen, *Fig.* 135, sehr leicht nach p, weniger nach s spaltbar, von 3,348 spec. Gew.; weicher als Kalkspath; undurchsichtig, rabenschwarz, von graugrünem Pulver; nicht magnetisch. Schäumt vor dem Löthrohr ein wenig, ohne zu schmelzen, schmilzt aber im Sauerstoffgasgebläse zu einer schwarzbraunen Kugel; gibt mit Borax eine schwarze Perle. Löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zu einer gelatinirenden Flüssigkeit. STEINMANN (*Schw.* 32, 69).

	At.	Cronstedtit.		Steinmann. Versuch 1.	2.	Kobell.
MgO	1	20	3,78	5,08	3,25	
MnO	.	.	.	2,89	3,82	
FeO	5	175	33,08	58,85	57,61	27,11
Fe^2O^3	2	156	29,49	.	.	35,35
SiO^2	4	124	23,44	22,45	22,83	
HO	6	54	10,21	10,70	10,70	
		529	100,00	99,97	98,21	

Steinmann berechnete alles Eisen als Oxydul. Kobell fand 35,35 Oxyd, wonach bei Steinmanns erster Analyse 27,11 Oxydul bleiben.

Wichtyn. — 3(FeO,SiO²) + Al²O³,3SiO²; oder ausführlicher: 3(NaO; CaO; MgO; FeO), 3SiO² + 1(Al²O³, Fe²O³), 3SiO². Also die Zusammensetzung des Feldspaths. — 2 Blätterdurchgänge, sich unter einem beinahe rechten Winkel schneidend; spec. Gew. 3,03; glasritzend; schwarz. Gibt vor dem Löthrohr eine schwarze Kugel und mit Borax ein buttelgrünes Glas; wird durch Salzsäure nicht angegriffen. Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 59, 109).

	Wichtyn.		Laurent.
2NaO	62,4	3,13	3,5
5CaO	140	7,02	6,0
3MgO	60	3,01	3,0
8FeO	280	14,05	13,0
Fe^2O^3	78	3,92	4,0
$5Al^2O^3$	257	12,88	13,3
$36SiO^2$	1116	55,99	56,3
	1993,4	100,00	99,1

Achmit. — NaO,2SiO² + FeO,SiO² + Fe²O³,3SiO²? — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 66, jedoch ohne die y-Flächen und ohne die kleinen Flächen zwischen a und t; die Zuspitzung auch viel schärfer. u : u¹ = 86° 56′; u : t = 133° 28′; u : m = 136° 32′. Mitscherlich. Spaltbar nach u, weniger nach m und t. Spec. Gew. 3,24; ritzt Glas. In dünnen Splittern mit gelbbrauner Farbe durchscheinend; aufsen braunschwarz oder rothbraun, auf dem Bruche schwärzlich oder dunkelgraugrün. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer schwarzen Perle. Ström (*Schw.* 37, 201).

	At.	Achmit.		Ström.	Berzelius.	Kobell.
NaO	1	31,2	9,45	9,74	10,40	
CaO	.	.	.	.	0,72	
MnO	.	.	.	.	1,08	
FeO	1	35	10,60			
Fe^2O^3	1	78	23,62	34,44	31,25	
SiO^2	6	186	56,33	54,27	55,25	
TiO^2	.	.	.	Spur	Spur	3,25
Wasser	.	.	.	1,88		
		330,2	100,00	100,33	98,70	

[271] Ström und Berzelius nehmen im Achmit blofs Eisenoxyd an; nach Kobell hält er aber einen grofsen Theil des Eisens als Oxydul.

⌈*Aphrosiderit.* — 3FeO,SiO²+Al²O³,SiO²+2HO. — Wird vor dem Löthrohr braunroth und schmilzt nur an den dünnsten Kanten. Von kalter Salzsäure vollkommen zersetzt.

	Berechnung.			F. Sandberger.
MgO	.	.	.	1,06
FeO	3	105	44,42	44,24
Al^2O^3	1	51,4	21,74	21,25
SiO^2	2	62	26,24	26,45
HO	2	18	7,60	7,74
		236,4	100,00	100,74

F. Sandberger (*Uebersicht d. geol. Verhältn. im Hzth. Nassau.* 97). L.⌉

Ottrelit. — $3(FeO,SiO^2) + 2Al^2O^3,3SiO^2 + 3Aq.$ — Schmilzt vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten zu schwarzem magnetischen Glase; gibt beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron Mangan- und mit Borax Eisen-Reaction; wird nur durch erhitzte Schwefelsäure zersetzt. DAMOUR.

	Ottrelit.		DAMOUR (von Ottrez).		
MnO	36	8,54	8,03	bis	8,18
2FeO	70	16,59	16,81	„	16,72
$2Al^2O^3$	102,8	24,37	23,89	„	24,63
$6SiO^2$	186	44,10	43,52	„	43,34
3HO	27	6,40	5,63	„	5,66
	401,8	100,00	97,88	„	98,53

Chloritspath. — $2FeO,SiO^2 + 2Al^2O^3,SiO^2$. — Wird vor dem Löthrohr dunkler, dann rothbraun, ohne zu schmelzen; zeigt beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron Spuren von Mangan; löst sich in Borax mit dunkelgrüner Farbe; löst sich in Phosphorsalz langsam, aber vollständig, ohne Kieselskelett, zu einem in der Hitze durch Eisen gefärbten, nach dem Erkalten farblosen Glase. Löst sich nicht in Salzsäure. Daher wurde das Mineral vor der Analyse von anhängendem Eisenoxyd und Alaunerde durch Salzsäure befreit. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 6, 89).

	Chloritspath.		ERDMANN (von Kosoibrod).
2FeO	70	29,81	30,05
$2Al^2O^3$	102,8	43,78	45,02
$2SiO^2$	62	26,41	24,93
	234,8	100,00	100,00

Lepidomelan. — $(KO;FeO),SiO^2 + (Fe^2O^3;Al^2O^3),SiO^2$; oder ausführlicher: $4(KO,SiO^2) + 7(FeO,SiO^2) + 7(Fe^2O^3,SiO^2) + 4Al^2O^3,SiO^2$. — Rabenschwarze, glänzende, undurchsichtige, glimmerartige, körnig-schiefrig zusammengehäufte Krystallschuppen von 3,00 spec. Gewicht. Färbt sich vor dem Löthrohr tombakbraun und schmilzt zu einer schwarzen magnetischen Kugel; löst sich in Borax mit grüner Farbe. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung der Kieselerde in Gestalt der Krystallschuppen des Minerals. WÖHLER u. SOLTMANN (*Pogg.* 50, 664).

	At.	*Lepidomelan.*		SOLTMANN.
KO	4	188,8	10,11	9,20
CaO,MgO	.	.	.	0,26
FeO	7	245	13,12	12,43
Fe^2O^3	7	546	29,19	27,66
Al^2O^3	4	205,6	11,01	11,60
SiO^2	22	682	36,57	37,40
HO	.	.	.	0,60
		1867,4	100,00	99,15

Pinguit. — $FeO,2SiO^2 + 2(Fe^2O^3,2SiO^2) + 14Aq$? — Dem Bolus ähnlich. Von muschlig-splittrigem Bruch und 2,315 spec. Gew.; sehr weich, fett anzufühlen, in Wasser sich nicht erweichend; schwach fettglänzend, zeisiggrün. BREITHAUPT (*Schw.* 55, 303). Entwickelt beim Erhitzen unter schwarzbrauner Färbung Wasser; schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten; schmilzt mit kohlensaurem Natron zur schwarzen Schlacke; löst sich unter Eisenreaction in Borax und, zugleich unter Ausscheidung des Kieselskeletts, in Phosphorsalz. Wird durch warme Salzsäure leicht zersetzt, unter Abscheidung pulvriger Kieselerde, welche erst nach längerer Digestion mit concentrirter Salzsäure die grünliche Farbe des Minerals verliert. KERSTEN (*Schw.* 66, 9).

	At.		*Pinguit.*	Kersten (von Wolkenstein).
CaO				
MgO	.	.	.	0,45
Mn^2O^3	.	.	.	0,15
FeO	1	35	6,96	6,10
Fe^2O^3	2	156	31,01	29,50
Al^2O^3	.	.	.	1,80
SiO^2	6	186	36,98	36,90
HO	14	126	25,05	25,10
		503	100,00	100,00

Eisenoxydul- und *Eisenoxyd-haltende Glasflüsse.* — Eisenoxydul färbt das Glas buttelgrün, das mit Eisenoxyd versetzte Glas ist in der Hitze blutroth, nach dem Erkalten gelblich.

D. *Kohlenstoff-Silicium-Eisen.* — Von Berzelius (*Gilb.* 36, 89) und von Stromeyer (*Gilb.* 38, 321) durch heftiges Weifsglühen eines Gemenges von Kieselerde, Eisen und Kienrufs erhalten. — Stromeyer erhielt 5 Varietäten: a. Platinfarben, blättrig-körnig, oberflächlich krystallisch, spröde. — b. Zinnweifs, vom Gefüge des Gusseisens, spröde. — c. Silberweifs, dichtkörnig, spröde. — d. Stahlfarben, politurfähig und hart wie Stahl, von grobstahlartigem Gefüge, subductil. — e. Stahlfarben, politurfähig und hart wie Stahl, sehr feinkörnig, vollkommen ductil. — Spec. Gewicht dieser Varietäten zwischen 6,8 bis 7,3. — Berzelius erhielt eine Legirung, welche beim Auflösen in Salzsäure 19 Proc. Kieselerde gab, und doch noch geschmeidig und sehr weich war.

	a	b	c	d	e
Fe	85,3	87,4	91,2	95,2	96,2
Si	9,3	8,0	5,7	3,0	2,2
C	5,4	4,6	3,1	1,8	1,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Säuren lösen das Eisen auf, unter Zurücklassung eines schwarzen Körpers von unveränderter Form, welcher durch Glühen an der Luft weifs wird, nun an Säuren von Neuem, vorher durch Kohlenstoff gedecktes, Eisen abtritt. Zuletzt bleibt ein gelatinoser Rückstand von Kieselerde. Stromeyer.

E. *Einfach-Fluorsilicium-Eisen.* — FeF,SiF^2. — Man lässt die Auflösung des Eisens in Kieselflusssäure in einer eisernen Schale an der Luft verdampfen. Blassblaugrüne, regelmäfsig 6seitige Säulen, von einem Rhomboeder abzuleiten. Leicht in Wasser löslich. Berzelius.

F. *Anderthalb-Fluorsilicium-Eisen.* — $Fe^2F^3,3SiF^2$. — Die wenig gefärbte Lösung des Eisenoxydhydrats in dreifach-flusssaurer Kieselerde liefert beim Abdampfen eine gelbliche Gallerte, dann, nach vollkommenem Eintrocknen, eine halbdurchsichtige, fleischrothe, gummiähnliche Masse, ohne Rückstand in Wasser löslich. Berzelius.

Eisen und Titan.

A. *Titan-Eisen?* — Das Eisen scheint nur sehr wenig Titan aufnehmen zu können, da sich das Titan in den Hoheisenöfen vom Gusseisen scheidet (II, 415); auch Vauquelin u. Hecht erhielten beim Zusammenschmelzen ein graues Metall mit eingesprengten gelben Puncten.

[273] B. *Titansaures Eisenoxydul.* — Die verschiedenen Arten von *Titaneisen* sind theils in spitzen Rhomboedern, theils in regelmäfsigen Oktaedern, theils (wenn sie viel Titansäure halten) in den quadratischen Säulen des Rutils krystallisirt. Spec. Gew. 4,5 bis 4,8; Härte zwischen Flussspath und Feld-

spath; undurchsichtig, dunkel eisenschwarz; bald stark, bald schwach, bald nicht magnetisch. Schmilzt nicht oder schwierig vor dem Löthrohr; löst sich in Borax zu einem dunkelgrünen, und in Phosphorsalz in der innern Flamme zu einem dunkelrothen Glase. Löst sich, feingepulvert, in concentrirter Salzsäure; nur mechanisch, in Gestalt von Rutil, beigemengte Titansäure bleibt ungelöst; die Lösung lässt beim Verdünnen mit viel Wasser und Kochen die mit dem Eisenoxydul verbunden gewesene Titansäure fallen. — Glüht man heftig Titaneisen mit der mehrfachen Menge Chlorcalcium, so verdampft Anderthalb-Chloreisen; die geschmolzene Masse tritt an Wasser Chlorcalcium und Einfach-Chloreisen ab, und lässt ein Gemenge von titansaurem Kalk und titansaurem Eisenoxyd. Beim Glühen des Titaneisens mit Chlorcalcium und Kohlenpulver zugleich scheint alles Eisen, welches nicht mit Chlor entweicht, zu Metall reducirt zu werden; denn die geschmolzene Masse löst sich in Salzsäure unter starker Wasserstoffgasentwicklung und Ausscheidung eines rothbraunen Pulvers von rutilartiger Titansäure. Wöhler u. Liebig (*Pogg.* 21, 578; auch *Ann. Pharm.* 34, 135).

α. Ilmenit. — FeO,TiO^2 mit verschiedenen Mengen von Fe^2O^3. — Spitzes Rhomboeder, *Fig.* 151, mit den Winkeln des Eisenglanzes. G. Rose (*Pogg.* 9, 286). Spec. Gew. 4,765 Kupffer, 4,760 Breithaupt.

FeO,TiO^2 hat dasselbe spitze Rhomboeder zur Grundform, wie Fe^2O^3 im Eisenglanz; beide scheinen daher isomorph zu sein; Eisen und Titan krystallisiren in Gestalten des regulären Systems; es lässt sich daher annehmen, dass einfach-titansaures Eisenoxydul = FeO,TiO^2 = Fe,Ti,O^3 isomorph ist mit Fe^2O^3 = Fe,Fe,O^3. So erklärt es sich, warum FeO,TiO^2 häufig mit sehr wechselnden Mengen von Fe^2O^3 gemischt vorkommt. Mosander.

	At.	*Ilmenit.*		Mosander. a	At.			H. Rose. b	Mosander. c
CaO	.	.	.	.	.	.	.	.	0,96
MgO	.	.	.	1,14	.	.	.	.	2,30
MnO	.	.	.	2,73	.	.	.	.	0,21
FeO	8	280	41,3	37,86	6	210	39,77	42,70	27,23
TiO^2	8	320	47,2	46,92	6	240	45,46	43,73	39,04
Fe^2O^3	1	78	11,5	10,74	1	78	14,77	13,57	29,16
Cr^2O^3	.	.	.	.	.	.	.	.	0,12
SiO^2	.	.	.	.	.	.	.	.	0,31
		678	100,0	99,39		528	100,00	100,00	99,33

a ist Ilmenit vom Ilmengebirge. — b. Titaneisen von Egersund. — c. dessgl., von 4,745 spec. Gew., hier und da magnetisch, sich vor dem Löthrohr an den Kanten abrundend; ungefähr = $3(FeO,TiO^2) + Fe^2O^3$.

	At.			Mosander. a	At.			Kobell. b	Plantamour. c
CaO	.	.	.	0,33					
MgO	.	.	.	0,68	MnO	.	.	0,80	
FeO	1	35	22,87	19,91	2	70	12,96	10,04	11,32
TiO^2	1	40	26,14	24,19	2	80	14,82	14,16	15,56
Fe^2O^3	1	78	50,99	53,01	5	390	72,22	75,00	71,25
SiO^2	.	.	.	1,17	.	.	.	.	1,87*)
		153	100,00	99,29		540	100,00	100,00	100,00

a ist Titaneisen von Arendal, nur theilweise magnetisch. — b. Titaneisen aus dem Spessart, von 4,78 spec. Gew.; in Stücken attractorisch, als Pulver nicht einmal retractorisch. — c. ist Titaneisen von Uddevalla, [274] schwach magnetisch; bei starkem Blasen, unter Reduction des Eisenoxyds zu Oxydoxydul, zur stahlgrauen Perle schmelzbar; verliert beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas 24,55 Proc. Sauerstoff, nebst Spuren von Fluorsilicium; die Zahl 1,87*) unter c begreift aufser Kieselerde auch Fluor und Verlust.

Zum Ilmenit scheint auch der *Crichtonit* zu gehören.

β. Kibdelophan oder *Titaneisen von Gastein.* Krystalle von der Form des Eisenglanzes und Ilmenits; *Fig.* 151; $r^3 : r^5 = 86°$; $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 94°$; spalt-

bar nach p, wenig nach r; Härte zwischen Flusspath und Feldspath; spec. Gew. 4,66; schwach magnetisch. Mohs. Es ist auffallend, dass FeO,TiO^2 und $2FeO, 3TiO^2$ dieselbe Krystallform besitzen. Kobell (*Schw.* 64, 245).

	At.	*Kibdelophan.*		Kobell.
MnO	.	.	.	1,65
FeO	14	490	34,80	36,00
TiO^2	21	840	59,66	59,00
Fe^2O^3	1	78	5,54	4,25
		1408	100,00	100,90

γ. ***Basanomelan***, oder die ***Eisenrosen*** aus der Schweiz.

	At.	*Basanomelan.*		Kobell.
FeO	1	35	4,73	5,01
TiO^2	2	80	10,83	9,66
Fe^2O^3	8	624	84,44	85,33
SiO^2				
		739	100,00	100,00

Analysen von Titaneisen, welche keine stöchiometrische Berechnung zulassen, weil das Verhältniss des Eisenoxyduls zum Eisenoxyd nicht genau bestimmt wurde.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
MnO	4,5	1,6	2,6	0,5	1,00	.	.	.	0,25	2
$FeO+Fe^2O^3$	82,0	79,2	79,0	85,5	63,74	72	49,88	49	51,00	14
TiO^2	12,6	14,8	15,9	14,0	33,00	28	50,12	40	45,25	84
SiO^2	.	.	.	.	.	.	.	.	3,50	
Al^2O^3	0,6	0,8	1,0	.	2,00	.	.	11		
	99,7	96,4	98,5	100,0	99,74	100	100,00	100	100,00	100

a. Titaneisen vom Puy à Velay. Cordier.

b. Von Teneriffa. Cordier.

c. Von Niedermennich. Cordier. a bis c oktaedrisch.

d. Aus dem Meersand der Finnischen Küste. Durch den Magnet ausgezogen, von 4,545 spec. Gew. Klaproth.

e. Aus dem Meersand bei Warnemünde an der Ostsee. Durch den Magnet ausgezogen, spec. Gew. 3,153 [?]. Mähl.

f. Iserin von der Iserwiese; spec. Gew. 4,545; einige Körner stark, andere schwach, andere nicht magnetisch. Klaproth (Oktaeder). g. Derselbe. H. Rose.

h. Menakanit aus Cornwall. (Quadratische Säule.) Chenevix.

i. Derselbe. Klaproth.

k. Nigrin von Ohlapian, von 4,45 spec. Gew., nicht vor dem Löthrohr schmelzbar. (Quadratische Säule, röthlichschwarz, an den Kanten mit blutrother Farbe durchscheinend.) Klaproth.

Wahrscheinlich sind die oktaedrischen Arten von Titaneisen als Magneteisen, Fe^3O^4, zu betrachten, worin ein Theil des Eisens durch Titan vertreten ist. Hierfür spricht folgende Analyse des sogenannten Magneteisens im Basalt von Unkel von Rammelsberg (*Pogg.* 53, 129), denn $4FeO,2Fe^2O^3 + TiO^2 = 8Fe + Ti + 12\,O = 9$ Metall : 12 Sauerstoff = 3 : 4. Dieselbe Formel haben vielleicht die auf der vorstehenden Tabelle befindlichen Analysen a, b, c, während der Iserin vielleicht $2FeO,TiO^2$ ist, wonach er 63,63 Proc. Eisenoxydul auf 36,36 Titansäure enthielte. Gm.

[275]

			Rammelsberg.
4FeO	140	41,67	39,16
$2Fe^2O^3$	156	46,43	48,07
TiO^2	40	11,90	11,51
	336	100,00	98,74

C. *Titansaures Eisenoxyd.* — Glüht man feingepulvertes Titaneisen mit der mehrfachen Menge von Chlorcalcium heftig, und befreit die geschmolzene Masse zuerst durch Wasser von Chlorcalcium und Chloreisen, dann durch concentrirte Salzsäure von titansaurem Kalk, so bleibt titansaures Eisenoxyd in langen, dünnen, undurchsichtigen, stark glänzenden, dunkelstahlblauen, nicht magnetischen Nadeln. Sie lösen sich leicht in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich nach dem Erstarren völlig in Wasser löst. Sie ändern sich nicht beim Glühen in Luft oder Chlorgas oder beim Kochen mit Vitriolöl oder concentrirter Salzsäure. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 578).

D. *Zweifach-Fluortitan-Anderthalb-Fluoreisen.* — Das gelbe wässrige Gemisch der beiden einfachen Salze gibt beim freiwilligen Verdunsten einen gelben Syrup, dann in gelinder Wärme eine blassgelbe, krystallische Salzmasse, die beim Wiederauflösen in Wasser zersetzt wird. BERZELIUS.

Eisen und Tantal.

A. *Tantal-Eisen.* — Durch Weifsglühen von Tantaloxyd mit Eisenfeile im Kohlentiegel. — Unvollkommen geflossenes Metall, dem Gusseisen ähnlich, jedoch im Bruche nicht krystallisch; Glas ritzend, spröde, schwierig zu zerschlagen, von dunkelbraunem Pulver. Tritt an Salzsäure sehr langsam das Eisen ab, wo das Tantal als ein graues Pulver zurückbleibt. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

B. *Tantaligsaures Eisenoxydul.* — *Tantalit, von zimmetbraunem Pulver.* (vergl. II, 449). Von unbestimmter Krystallform, 7,655 spec. Gew., Glas ritzend, von unebenem, schwarzen und kupferfarbigen Bruche; undurchsichtig, schwarz und metallglänzender, als der gewöhnliche Tantalit. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; in Borax, selbst als Pulver, nur sehr langsam zu einem grünen Glase löslich, in welchem weifse Theilchen schwimmen, und welches beim Erkalten milchig wird; in Phosphorsalz leicht löslich, mit denselben Färbungen, wie der gewöhnliche Tantalit. BERZELIUS (*Schw.* 31, 377).

	Tantalit.		BERZELIUS (von Kimito).
MnO	36	1,52	1,61
9FeO	315	13,34	12,93
$10TaO^2$	2010	85,14	85,67
CaO	. . .	. . .	0,56
SiO^2	. . .	. . .	0,72
SnO^2	. . .	. . .	0,80
	2361	100,00	102,29

C. *Tantalsaures Eisenoxydul.* — a. *Halb.* — *Columbit.* — X-System 2- u. 2-gliedrig; gerad rhombische Säule, mit abgestumpften Seitenkanten und mehreren Zuspitzungsflächen; *Fig.* 74, ungefähr, u. a. Gestalten. $u^1 : u = 100° 40'$; $i : i = 59°$. Von 5,9 bis 6,46 spec. Gew.; Glas ritzend; von etwas muschligem und unvollkommen blättrigem [276] Bruche; undurchsichtig, halbmetallglänzend, grauschwarz und von dunkelbraunem Pulver; nicht magnetisch, auch nicht nach dem Glühen mit Kohle. Wird vor dem Löthrohr nur an den Ecken etwas abgerundet; löst sich langsam, mit schwarzgrüner Farbe, in Borax; lässt sich durch Schmelzen mit Kalihydrat aufschliefsen; gibt, mit Salpeter geschmolzen, eine grüne Masse, aus welcher Wasser mangansaures und tantalsaures Kali zieht.

	Columbit.		WOLLASTON.	A. VOGEL.	DUNIN-BORKOWSKY.	THOMSON.
			Amerika.	Bodenmais.		
1MnO	36	4,29	5	5	4,0	7,55
5FeO	175	20,89	15	17	20,0	14,00
3TaO³	627	74,82	80	75	75,0	79,65
SnO²	.	.	.	1	0,5	0,50
HO	.	.	.	.	.	0,05
	838	100,00	100	98	99,5	101,75

b. *Einfach.* — *Gewöhnlicher Tantalit.* — X-System 2- u. 2-gliedrig. Gerad rhombische Säule, mit abgestumpften Seitenkanten, und mit vielen Flächen zugespitzt, von welchen 4 denen eines Rhombenoktaeders angehören. $u^1 : u = 122° 54'$; $i : i = 54° 4'$. Spec. Gew. 7,264. NORDENSKIOLD (*Pogg.* 50, 656). Von unebenem, metallglänzenden Bruche; undurchsichtig, schwarz, von schwarzbraunem, nach feinem Zerreiben kaffeebraunem Pulver. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr; gibt mit kohlensaurem Natron in der innern Flamme, besonders bei Zusatz von etwas Borax, oft Zinnkügelchen. Löst sich leicht in Borax zu einem klaren gelben Glase, welches bei stofsweifsem Blasen milchweifs wird. Löst sich etwas schwieriger in Phosphorsalz zu einem braungelben, nach dem Abkühlen gelben Glase, welches sich in der innern Flamme gelbroth färbt. Wird durch Schmelzen mit Kalihydrat aufgeschlossen. Löst sich in glühendem zweifach-schwefelsauren Kali zu einer rothgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weifsen Masse erstarrt, welche beim Auflösen in Wasser Tantalsäure (nebst Zinnsäure) zurücklässt. Wird nicht von Säuren angegriffen, nur von Vitriolöl ein wenig. GAHN u. BERZELIUS (*Schw.* 16, 259, 283 u. 447).

	At.	*Tantalit.*		NORDENSKIOLD. Tamela.	At.			BERZELIUS. Kimito.
MnO	.	.	.	1,12	1	36	7,36	7,4
FeO	1	35	14,34	13,75	1	35	7,16	7,2
TaO³	1	209	85,66	83,44	2	418	85,48	83,2
SnO²	.	.	.	Spur	.	.	.	0,6
		244	100,00	98,31		489	100,00	98,4

Folgende Arten von Tantalit sind mit gröfseren Mengen von Zinnstein und zum Theil auch von Wolfram gemengt; das darin gefundene Mangan- und Eisen-Oxyd dürfte auf Oxydul zu berechnen sein.

	BERZELIUS. Finbo.	Brodbo.	
CaO	2,40	1,19 bis	1,50
Mn²O³	7,98	7,15	6,61
Fe²O³	7,67	9,58	11,08
TaO³	66,99	68,22	66,39
SnO²	16,75	8,26	8,41
WO³	.	6,19	6,13
	101,79	100,59	100,12

Eisen und Scheel.

A. *Scheelsaures Eisenoxydul.* — a. *Einfach.* — Wässriges einfach-scheelsaures Kali gibt mit neutralen Eisenoxydulsalzen einen hellbraunen Niederschlag, welcher beim Erhitzen [277] unter Verlust der Hälfte seines Wassers dunkler braun wird, welcher nicht durch kalte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, aber völlig durch kochende, unter Ausscheidung der Scheelsäure, zersetzt wird, und welcher sich in kochender Phosphorsäure, und, mit gelber Farbe, in warmer Kleesäure, aber nicht in Wasser löst. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 343).

	Geglüht.		Anthon.		Gewässert.		Anthon.
FeO	35	22,58	23,81	FeO	35	19,23	20
WO^3	120	77,42	76,19	WO^3	120	65,93	64
				3HO	27	14,84	16
	155	100,00	100,00		182	100,00	100

Hierher gehört auch der *Wolfram*, in welchem jedoch bald mehr, bald weniger scheelsaures Eisenoxydul durch scheelsaures Manganoxydul ersetzt ist. — X-System 2- u. 2-gliedrig; gerad rectanguläre Säule mit abgestumpften Ecken und Seitenkanten, Hauy; [G. Rose (*Pogg.* 64, 175). Kerndt (*J. pr. Chem.* 42, 81). L.]. 2- u. 1-gliedrig, $u^1 : u = 98° 12'$. [Mohs. Decloiseaux (*N. Ann. Chim. Phys.* 28, 163). L.] Spec. Gew. 7,1 und 7,6; Härte zwischen Flussspath und Feldspath. Undurchsichtig, metallisch-demantglänzend, braunschwarz, von rothbraunem Pulver. — Wird im Kohlentiegel vor dem Gebläse unter Verlust von 40 bis 46 Proc. zu einer ganz vereinigten Metallmasse reducirt. Vauquelin. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle ziemlich leicht zu einer eisenschwarzen, magnetischen, aufsen eine Zusammenhäufung von blättrigen Krystallen zeigenden Kugel; wird durch kohlensaures Natron auf der Kohle zu Scheeleisen reducirt, durch Schlämmen leicht zu scheiden; löst sich ziemlich leicht in Borax mit Eisenreaction, und leicht in Phosphorsalz, in der äufsern Flamme zu einem grünen, in der innern Flamme zu einem dunkelrothen, schon bei kleinen Mengen von Wolfram undurchsichtigen Glase, welches bei kürzerem Schmelzen mit Zinn grün und bei längerem röthlich wird. Berzelius. — Lässt sich durch Schmelzen mit gewässertem, kohlensauren oder zweifach-schwefelsaurem Kali, so wie mit Chlorcalcium, zersetzen. Kalihydrat und kohlensaures Kali geben hierbei, durch Wasser ausziehbares, scheelsaures Kali und zurückbleibendes oxydirtes Eisen und Mangan; zweifach-schwefelsaures Kali gibt lösliche Eisen- und Mangan-Salze und zurückbleibende Scheelsäure; Chlorcalcium gibt lösliches Chloreisen und Chlormangan und zurückbleibenden scheelsauren Kalk. — Mit erhitztem Vitriolöl gibt der Wolfram eine indigblaue Lösung, die sich an der Luft unter Absatz weifslicher Flocken entfärbt. Schaffgotsch. — Heifse Salzsäure zieht aus dem feingepulverten Wolfram langsam das Eisen- und Mangan-Oxydul aus, und lässt die Scheelsäure als gelbes Pulver. Digerirt man Wolframpulver mit concentrirter Salzsäure in verschlossenen Gefäfsen, so löst sie aufser Eisen und Mangan etwas, durch Wasser fällbare, Scheelsäure, und lässt ein aufgequollenes schmutzigblaues Pulver, welches an der Luft gelb wird, und welches an Salzsäure das noch darin enthaltene Eisenoxydul, und an Ammoniak die Scheelsäure nicht eher abtritt, als bis sich das Eisenoxydul an der Luft in Oxyd verwandelt hat. Berzelius (*Schw.* 16, 478). Andere hierher gehörende Beobachtungen s. u. bei Margueritte und Ebelmen. Die Zersetzung erfolgt durch concentrirte Salpetersalzsäure schneller, als durch Salzsäure; aus der Flüssigkeit fällt bei Wasserzusatz die wenige Scheelsäure, die sich löste, eisenhaltig nieder. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 30, 194).

				Gr. Schaffgotsch.		Ebelmen.	Vauquelin.
	At.			a	b	c	d
MgO	.	.	.	.	.	0,80	
MnO	1	36	4,64	4,74	4,97	4,48	5,75
FeO	4	140	18,04	19,16	19,24	19,19	20,77
WO^3	5	600	77,32	.	.	76,20	
		776	100,00			100,67	

[278] a ist Wolfram von Ehrenfriedersdorf; — b von Montevideo, von 7,544 spec. Gew.; — c und d von Limoges.

				Berzelius.	Schaffgotsch.				Vauquelin.
	At.			e	f	At.			g
MnO	1	36	5,80	5,76	6,05	2	72	9,27	10,86
FeO	3	105	16,91	17,97	17,95	3	105	13,51	13,08
WO^3	4	480	77,29	. .	80,52	5	600	77,22	
		621	100,00		104,52		777	100,00	

e ist Wolfram von Cumberland; — f von Chanteloupe, von 7,437 spec. Gew.; — g aus dem Dpt. de la haute Vienne. Das von VAUQUELIN (*J. Chim. med.* 1, 244) gefundene Eisen- und Mangan-Oxyd ist in der Tabelle auf Oxydul berechnet.

	At.	Von Zinnwald.		SCHAFFGOTSCH.	EBELMEN.
CaO	.	.	.	. . .	0,48
MnO	3	108	13,88	14,98	13,96
FeO	2	70	9,00	9,52	9,62
WO^3	5	600	77,12	. . .	75,99
		778	100,00		100,05

Gr. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 52, 475) betrachtet den Wolfram nicht als scheelsaures Eisenoxydul (und Manganoxydul), sondern als Scheelsuboxydul-Eisenoxydul (und Manganoxydul) = $(FeO;MnO),WO^2$, weil, wenn man die erhaltene Scheelsäure als solche, und nicht als Suboxydul berechnet, bei der Analyse ein Ueberschuss von 4 bis 5 Proc. sich ergibt. Doch zeigen nicht alle Analysen diesen Ueberschuss; auch ist kein Beispiel bekannt, dass das Scheelsuboxydul als eine Säure aufträte. Salzsäure könnte dann bei abgehaltener Luft keine Scheelsäure abscheiden. Die dieser Ansicht von SCHAFFGOTSCH günstig scheinende Erfahrung von WÖHLER u. BERINGER (*Ann. Pharm.* 39, 253), dass der Wolfram, in einem Strom von Chlorgas erhitzt, gleich dem Scheelsuboxydul ein Sublimat von scheelsaurem Chlorscheel (II, 471) nebst Anderthalb-Chloreisen liefert, sucht EBELMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 505) daraus zu erklären, dass das Eisenoxydul sich mit Scheelsäure in Eisenoxyd und Scheelsuboxydul zersetzt; aber nur, wenn sich im Rückstande ein basisch scheelsaures Eisenoxyd und Manganoxyd zeigen sollte, ist diese Annahme zulässig.

Andrerseits hält MARGUERITTE (*Compt. rend.* 17, 742) den Wolfram für eine Verbindung von Eisenoxyd und Manganoxyd mit Scheelsuboxyd, = Fe^2O^3, W^2O^5, gemischt mit Mn^2O^3,W^2O^5. Hierfür spricht nach Demselben folgendes Verhältniss: Aus feingeriebenem Wolfram zieht nicht zu heifse Salzsäure bei abgehaltener Luft Eisenoxyd aus, während blaues Scheelsuboxyd bleibt; aber beim Kochen oder längeren Zusammenstellen der erhaltenen Lösung mit demselben entsteht salzsaures Eisenoxydul und gelbe Scheelsäure. — Dagegen erhielt EBELMEN (*Compt. rend.* 17, 1198) beim Zusammenstellen von zartem Wolframpulver mit kalter concentrirter Salzsäure bei abgehaltener Luft eine Flüssigkeit, welche bei Wasserzusatz Scheelsäure absetzte, und Eisenoxydul, frei von Oxyd, gelöst behielt; nur, wenn bei längerer Einwirkung die Menge des salzsauren Eisenoxyduls zunahm, zeigten sich neben ausgeschiedener gelber Scheelsäure auch blaue Theilchen. Scheelsäure (aus scheelsaurem Ammoniak durch Salzsäure gefällt) verwandelt sich bei der Digestion mit salzsaurem Eisenoxydul und concentrirter Salzsäure sogleich, unter gleichzeitiger Bildung von etwas salzsaurem Eisenoxyd, in eisenfreies blaues Scheelsuboxyd, welches bei Wasserzusatz wieder gelb wird, daher es bei Anwendung verdünnter Salzsäure nicht entsteht. Zersetzt man daher den Wolfram durch concentrirte Salzsäure, so wird ein Theil der ausgeschiedenen Scheelsäure durch das gebildete salzsaure Eisenoxydul zu Scheelsuboxyd reducirt.

[Nach zahlreichen Analysen von KERNDT (*J. pr. Chem.* 42, 81) lassen sich 2 Varietäten von Wolfram unterscheiden, deren Zusammensetzung den Formeln $2(FeO,WO^3)+3(MnO,WO^3)$ und $4(FeO,WO^3)+MnO,WO^3$ entspricht. Die erste zeigt nach BREITHAUPT ein spec. Gew. von 6,9 bis 7,1 und röthlich braunen Strich, die zweite ein spec. Gew. von 7,3 bis 7,5 und schwarzbraunen Streif. — Der Wolfram vom Meiseberg bei Neudorf ist nach SCHNEIDER (*J. pr. Chem.* 49, 321) $5(FeO,WO^3)+MnO,WO^3$. — SCHNEIDER schmolz Wolfram im Platintiegel in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit kohlensaurem Natron, und erhielt dabei scheelsaures Natron. Beim Behandeln des Wolframs mit Salzsäure bei Ausschluss der Luft fand sich nur Eisenoxydul in der Lösung. L.]

b. *Zweifach.* — Man fällt ein Eisenoxydulsalz durch [279] zweifach-scheelsaures Alkali. Der zimmetbraune käsige Niederschlag erhärtet schon unter der Flüssigkeit, und trocknet zu einer Masse von rostbraunem Pulver aus, welche beim Glühen unter Wasserverlust und Ver-

dunkelung der Farbe zusammenbackt. Nicht in Wasser, aber in heifser wässriger Phosphorsäure und Kleesäure löslich. ANTHON. — Durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit einer heifs gesättigten Lösung des zweifach-scheelsauren Ammoniaks erhält man einen ziegelrothen Niederschlag. Verdünnte Salzsäure zieht daraus das Eisenoxydul, die Scheelsäure lassend; concentrirte Salzsäure nimmt neben Oxydul auch Oxyd auf, unter blauer Färbung der ausgeschiedenen Scheelsäure; kalte Kalilauge zieht die Scheelsäure aus, und lässt grünweifses Eisenoxydulhydrat. EBELMEN (*Compt. rend.* 17, 1198).

Geglüht.			ANTHON.	Lufttrocken.			ANTHON.
FeO	35	12,73	12,77	FeO	35	11,94	12
$2WO^3$	240	87,27	87,23	$2WO^3$	240	81,91	82
				2HO	18	6,15	6
	275	100,00	100,00		293	100,00	100

B. *Kohlenstoff-Scheel-Eisen.* — Scheelsäure gibt mit Gusseisen vor dem Gebläse ein bräunlichweifses, hartes, körniges Gemisch. DE LUYART.

C. *Dreifach-Schwefelscheel-Einfach-Schwefeleisen.*—FeS,WS^3. — Schwefelsaures Eisenoxydul gibt mit wässrigem Dreifach-Schwefelscheelkalium eine dunkelgelbe Lösung.

D. *Dreifach-Schwefelscheel-Anderthalb-Schwefeleisen.*—Fe^2S^3, $3WS^3$. — Mit Eisenoxydsalzen gibt wässriges Dreifach-Schwefelscheelkalium einen dunkelbraunen voluminosen Niederschlag, zu einem leberbraunen Klumpen austrocknend. BERZELIUS.

Eisen und Molybdän.

A. *Molybdän-Eisen.* — Blaugrau, hart, spröde, feinkörnig, magnetisch; bei gleichen Theilen vor dem Löthrohr schmelzbar, nicht bei 2 Th. Molybdän auf 1 Eisen.

Auch mehrere Eisensauen halten vorzüglich Eisen mit Molybdän: a. Eisensau von der Oberhütte bei Eisleben, beim Schmelzen der Kupferschiefer über Schachtöfen fallend. — α. Feinkörnige. — β. Grobkörnige. HEINE (*J. pr. Chem.* 9, 176). — b. Sogen. Magdeburger Meteoreisen, hält Schlacke mit speifsgelbem Kupferrohstein beigemengt; wohl die Eisensau eines Kupferofens. — α ist die Analyse eines feinkörnigen, β die eines grobkörnigen Stückes durch STROMEYER (*Pogg.* 28, 551), — γ ist die Analyse von WEHRLE (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 168). — c. Eisensau, in der Nähe der rothen Hütte am Harz gefunden, von WIGGERS (*Pogg.* 28, 565) untersucht. — d. Eisensau, bei Lauchstädt unter der Erde gefunden. STEINBERG (*J. pr. Chem.* 18, 379).

[280]	a, α	a, β	b, α	b, β	b, γ	c	d
Ca	. .	. .	. .	. .	. .	0,29	Spur
MgO,Al^2O^3	. .	. .	. .	. .	. .	.	Spur
Mn	. .	. .	0,01	0,02	0,12	0,14	
Fe	57,91	73,26	74,60	76,77	73,11	81,14	50 bis 80
Co	0,67	0,77	3,07	3,25	4,16	2,40	Spur
Ni	3,42	4,63	1,28	1,15	0,84	Spur	1 „ 6
Cu	2,45	1,79	4,32	3,40	5,34	7,69	2 „ 4
Ag	. .	. .	. .	. .	Spur		
Mo	28,49	9,13	10,19	9,97	5,28	1,08	10 „ 30
Si	. .	. .	0,39	0,35	1,83	1,94	
C	0,87	1,42	0,48	0,38	1,20	0,69	Spur
As	. .	. .	2,47	1,40	2,70	1,82	
P	3,52	6,05	2,27	1,25	1,38	0,81	2 „ 5
S	0,60	0,09	0,92	2,06	2,94	0,62	Spur
	97,93	97,14	100,00	100,00	98,90	98,62	

B. *Molybdänsaures Eisenoxyd.* — Salzsaures Eisenoxyd wird durch molybdänsaures Kali braun gefällt. SCHEELE.

C. *Dreifach - Schwefelmolybdän - Einfach - Schwefeleisen.* — FeS,MoS^3. — Bildet sich, wegen des Eisengehalts des Wasserblei's bei der Darstellung (1) des Dreifach - Schwefelmolybdänkaliums (II, 507). Ist letzteres aus der geglühten Masse gröstentheils durch Wasser ausgezogen, so löst sich auch die Eisenverbindung auf, die Flüssigkeit dunkel weinroth färbend. Aus dieser Lösung wird beim Abdampfen durch die zugleich darin vorhandene Kaliumverbindung die Eisenverbindung als eine schwarze Gallerte gefällt. Dieselbe löst sich in Wasser leicht zu einer weinrothen Flüssigkeit, die sich an der Luft sehr verdunkelt, und sich im verdünnten Zustande sehr leicht, unter Absatz eines blass rostgelben Pulvers, zersetzt. In dasselbe verwandelt sich die schwarze Gallerte beim Eintrocknen. BERZELIUS.

D. *Dreifach - Schwefelmolybdän-Anderthalb - Schwefeleisen.* — Durch Fällen eines Eisenoxydsalzes mittelst wässrigen Dreifach-Schwefelmolybdänkaliums. — Dunkelbrauner Niederschlag; nach dem Trocknen schwarz, und von braunem Pulver. Entwickelt bei der Destillation viel Schwefel und lässt eine graue, glänzende, dem Wasserblei im Aeufsern ähnliche Masse. Löst sich im Ueberschusse des wässrigen Dreifach-Schwefelmolybdänkaliums mit schwarzer Farbe, fällt jedoch in 24 Stunden meistens wieder daraus nieder. BERZELIUS.

E. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefeleisen.* — Nur wenn das Eisenoxydulsalz überschüssig ist, erzeugt das wässrige Vierfach-Schwefelmolybdänkalium einen rothen Niederschlag.

F. *Vierfach - Schwefelmolybdän - Anderthalb-Schwefeleisen.* — Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes. Rother Niederschlag. BERZELIUS.

Eisen und Vanad.

A. *Vanadsaures Eisenoxydul?* — Eisenoxydulsalze geben mit einfach-vanadsaurem Kali einen dunkelgrünbraunen [281] Niederschlag, in Salzsäure mit grüner Farbe löslich, und vielleicht als vanadigsaures Eisenoxyd zu betrachten; mit zweifach - vanadsaurem Kali geben sie einen grünen Niederschlag, welcher allmälig grau, dann nach 24 Stunden gelb und krystallisch wird, unter erst grüner, dann gelber Färbung der Flüssigkeit. BERZELIUS.

B. *Vanadsaures Eisenoxyd.* — Einfach - vanadsaures Kali gibt mit dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd einen strohgelben, ein wenig in Wasser löslichen Niederschlag. Auch zweifach-vanadsaures Kali gibt einen strohgelben Niederschlag, welcher jedoch bald ein krystallisches Ansehen erhält. BERZELIUS (*Pogg.* 22, 59).

Eisen und Chrom.

A. *Chromoxyd-Eisenoxydul.* — *Chromeisenstein.* — Regelmäfsiges Oktaeder (isomorph mit Spinell, Gahnit, Magneteisen, Zeilanit und Franklinit). Spec. Gew. 4,3 bis 4,5; Härte zwischen Apatit und Feldspath. Undurchsichtig; halbmetallglänzend; eisenschwarz bis schwarzgrau, von braunem Pulver. Nicht oder schwach magnetisch. — Das darin enthaltene Eisenoxydul lässt sich durch Glühen in Wasserstoffgas nicht zu Metall reduciren. H. ROSE (*Pogg.* 15, 275).

Der Chromeisenstein wird in der innern Löthrohrflamme magnetisch, ohne zu schmelzen. Wird von kohlensaurem Natron auf Platin nicht angegriffen (gibt damit nach Abich eine gelbliche Schlacke, chromsaures Natron haltend); liefert mit kohlensaurem Natron auf Kohle in der innern Flamme Eisen; löst sich langsam, aber völlig in Borax oder Phosphorsalz mit der von Eisen herrührenden Färbung, die aber beim Erkalten (auch bei sehr wenig Chromeisenstein, Abich) der smaragdgrünen des Chromoxyds Platz macht; diese zeigt sich am deutlichsten nach der Behandlung in der innern Flamme, besonders bei Zusatz von Zinn. Berzelius. — Theilt kochenden Säuren blofs eine Spur Eisen mit. Zerfällt beim Glühen mit Salpeter in Eisenoxyd und chromsaures Kali. — Der Chromeisenstein ist FeO,Cr^2O^3, doch ist darin ein Theil des Eisenoxyduls durch Bittererde und ein Theil des Chromoxyds durch Alaunerde und vielleicht auch durch Eisenoxyd vertreten.

[Rivot reducirte Chromeisenstein durch Glühen im Wasserstoffstrome. Nach dem dabei stattfindenden Verluste müsste das Eisen darin als Oxyd enthalten sein. (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 202). L.]

Chromeisenstein.	At.			Abich, a.	At.			Abich, b.
MgO	5	100	7,49	7,52	8	160	9,46	9,69
FeO	8	280	20,99	20,13	9	315	18,61	18,97
Cr^2O^3	10	800	59,96	60,04	12	960	56,74	54,92
Al^2O^3	3	154,2	11,56	11,77	5	257	15,19	13,23
SiO^2	.	.	.	0,36	.	.	.	0,83
		1334,2	100,00	99,82		1692	100,00	97,64

a ist krystallisirter, b ist derber Chromeisenstein von Baltimore; bei der Berechnung der Analyse von a und b auf 100 Th. durch Abich (*Pogg.* 23, 335) finden sich Verstöfse, welche auf vorstehender Tabelle berichtigt sind.

Die folgenden Analysen, bei welchen gröfstentheils Bittererde übersehen zu sein scheint, lassen keine genaue Berechnung zu:

	Berthier.	Seybert.		Laugier.	Klaproth.	
	a	b	c	d	e	f
MgO	. .	. .	. .	. .	5,36	
MnO	. .	. .	Spur	1		
FeO	35,0	36,00	35,14	34	25,66	33,0
Cr^2O^3	51,6	39,51	51,56	53	54,08	55,5
Al^2O^3	10,0	13,00	9,72	11	9,02	6,0
SiO^2	3,0	10,60	2,90	1	4,83	2,0
HO	. .	. .	. .	. .	. .	2,0
	99,6	99,11	99,32	100	98,95	98,5

[282] a und b ist Chromeisenstein von Baltimore, — c aus Pennsylvanien, — d aus Sibirien, — e von Roeraas, — f von Krieglach.

B. *Chromoxyd-Eisenoxyd.* — Chromsaures Kali gibt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen gelbbraunen Niederschlag, aus welchem Kali keine Chromsäure auszieht, und welcher sich in Salpetersäure zum Theil mit grüner Farbe löst. Vauquelin.

C. *Chromsaures Eisenoxyd.* — a. *Basischeres.* — Braunes Pulver, welches durch Wasser, besonders durch heifses, in sich lösende Chromsäure und zurückbleibendes Eisenoxyd zersetzt wird. Maus.

b. *Vierfachsaures.* — Durch Digestion der wässrigen Chromsäure mit überschüssigem Eisenoxydhydrat erhält man eine braune Lösung, auf 25,06 Th. Eisenoxyd 74,94 Th. Chromsäure haltend, weder durch Verdünnung mit Wasser, noch durch Kochen zu trüben, die beim Verdunsten eine braune, in Wasser und Weingeist lösliche Harzmasse lässt. Maus (*Pogg.* 9, 132).

D. *Kohlenstoff-Chrom-Eisen.* — a. *Chromreicheres.* — 1. Man setzt ein Gemenge von Chromoxyd und Eisenoxyd in einem Kohlentiegel einer sehr heftigen Hitze aus. — 2. Man schmelzt im Kohlentiegel 100 Th. Chromeisenstein mit 70 Kieselerde und 30 Kalk, oder mit 100 Glas, oder mit 40 Borax. Diese Flüsse nehmen die dem Chromeisenstein beigemengten Erden zu einer Schlacke auf; je reiner das Erz, um so weniger Fluss ist nöthig; Zusatz von 60 Eisenoxyd vermehrt die Menge des zu erhaltenden Chromeisens. — Hart, spröde, krystallisch, weifser als Eisen, und sehr glänzend; minder schmelzbar, minder magnetisch; minder leicht durch Säuren angreifbar, als Eisen; alles dieses in um so höherem Grade, je gröfser das Verhältniss des Chroms. Die nach (1) aus gleichviel Chromoxyd und Eisenoxyd erhaltene Verbindung zeigt krystallischen Bruch, enthält Höhlen mit säulenförmigen Krystallen, ritzt das Glas so stark, wie Diamant, ist weifser, als Platin, lässt sich im Achatmörser in ein feines metallglänzendes Pulver verwandeln; wird selbst von kochender Salpetersalzsäure sehr wenig angegriffen; lässt sich durch Schmelzen mit Salpeter oxydiren. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 17, 55; auch *Schw.* 43, 419; auch *Gilb.* 72, 247).

b. *Chromstahl.* — 1. Die Legirung a liefert beim Zusammenschmelzen mit Gussstahl einen sehr harten, gut zu bearbeitenden Stahl, welcher dann durch Behandlung mit Schwefelsäure schöne damascirte Zeichnungen mit silberweifsen Adern erhält. BERTHIER. — 2. Durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Chrom mit 100 Stahl erhält man ein sehr hartes Gemisch, jedoch in der Hitze so malleabel, wie Eisen, welches sowohl beim Behandeln der polirten Fläche mit Schwefelsäure, als beim blofsen Erhitzen schön damascirt [283] wird. — 3. Das Gemisch aus 1 Th. Chrom und 100 Stahl verhält sich eben so, nur ist es etwas weicher. FARADAY u. STODART.

Eisen und Uran.

Uran-Eisen? — Man fällt ein Gemisch eines Eisensalzes mit einem Uransalze durch Ammoniak, und reducirt die beiden gefällten Oxyde in der Glühhitze durch Wasserstoffgas. Der Rückstand [ob Verbindung oder Gemenge?] verbrennt nach dem Erkalten sehr lebhaft an der Luft. ARFVEDSON.

Eisen und Mangan.

A. *Mangan-Eisen.* — Durch Aufnahme von Mangan wird das Eisen weifser und spröder, und es verliert bei ungefähr 22 Proc. Mangangehalt seinen Magnetismus. MUSHET.

Uebermangansaures Kali gibt mit salzsaurem Eisenoxyd keine Veränderung. FROMHERZ.

⌈B. *Manganhaltiges Magneteisen.* — *Eisenmulm.* — (FeO,MnO) Fe^2O^3. — Findet sich auf der Grube „alte Birke" bei Siegen, wo ein Eisenspathgang von Basalt durchbrochen, und theilweise in Magneteisen verwandelt ist. — Schwarze, pulverige, stark abfärbende Masse, vom Magnet stark gezogen. — Kann als Magneteisen angesehen werden, worin ungefähr die Hälfte des Eisenoxyduls durch Manganoxydul vertreten ist. Die Analyse von drei Proben gab folgendes Resultat:

	(1)	(2)	(3)
Fe^2O^3	66,71	. . .	65,68
FeO	. . .	13,65	14,09
MnO	17,11	17,62	16,25
CoO			Spur
CuO	Spuren	Spuren	0,09
CO^2			Spur
Wasser	. . .	. . .	Spur
Sand u. s. w.	1,34	1,57	2,34
			98,45

Die 2. und 3. Probe enthielten etwas Gold. GENTH (*Ann. Pharm.* 66, 277). W.]

C. *Kohlenstoff-Mangan-Eisen.* — Das Mangan vereinigt sich leicht mit Stahl. Die Verbindung ist in der Hitze leicht zu schmieden, aber in der Kälte sehr spröde. Sie gibt eine sehr deutliche, sehr schwarze Damascirung. BRÉANT.

D. *Phosphorsaures Manganoxydul-Eisenoxydul.* — a. *Viertel.* — *Triplit, Phosphormangan.* — Derb, von flachmuschligem Bruch und 3,43 spec. Gew.; härter als Flussspath, an den Kanten durchscheinend, schwach fettglänzend, pechschwarz bis nelkenbraun, von gelbgrauem Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen wenig Wasser, Flusssäure haltend. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle leicht, unter starkem Brausen, zu einer schwarzen, metallglänzenden, sehr magnetischen Kugel, welche bei Zusatz von kohlensaurem Natron in der innern Flamme viel Phosphoreisen liefert. Gibt mit kohlensaurem Natron auf Platin Chamäleon. Löst sich leicht in Borax, in der äufsern Flamme mit der Reaction des Mangans, in der innern mit der des Eisens; löst sich noch leichter in Phosphorsalz, fast blofs die letztere Reaction und nur bei sehr langem schwachen Behandeln in der äufsern Flamme die des Mangans zeigend. Löst sich in Salzsäure. BERZELIUS.

Triplit.			BERZELIUS (von Limoges).
4MnO	144	33,74	32,60
4FeO	140	32,80	31,90
$2PO^5$	142,8	33,46	32,78
$3CaO,PO^5$	. .	. .	3,20
$4MnO,PO^5 + 4FeO,PO^5$	426,8	100,00	100,48

Der Triplit von Limoges ätzt beim Erwärmen mit Vitriolöl so stark das Glas, dass er dem Eisenapatit verwandt sein möchte. GM.

b. *Drittel.* — *a. Triphylin.* — $3(LiO;MnO;FeO),PO^5$, oder ausführlicher: $3(^2/_{15}LiO, ^1/_{15}MnO, ^{12}/_{15}FeO),PO^5$. — X-System 2- u. 1-gliedrig. Die Blätterdurchgänge führen auf *Fig.* 85, ohne f- und *a*-Flächen. $u^1 : u$ ungefähr $= 132°$; leicht spaltbar nach i, wenig nach u und t. Spec. Gew. 3,6; wenig härter als Apatit. Wenig durchscheinend, ziemlich stark fettglänzend; grüngrau, stellenweise bläulich; von grauweifsem Pulver. Gibt beim Erhitzen wenig Wasser. Verknistert vor dem Löthrohr, schmilzt dann sehr leicht und ruhig zur dunkelstahlgrauen magnetischen Kugel, färbt dabei die Flamme blass blaugrün, mitunter röthlich, und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure stärker blaugrün. Zeigt beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron auf Platin schwache [284] Manganreaction; löst sich in Borax unter Eisenreaction. Tritt an Kalilauge Phosphorsäure ab. Löst sich leicht in Salzsäure; die Lösung, zur Trockne abgedampft und mit Weingeist gekocht, ertheilt seiner Flamme beim Anzünden eine purpurrothe Farbe. FUCHS (*J. pr. Chem.* 3, 98; 5, 319).

	Triphylin.		FUCHS. Rabenstein.	FUCHS. Oder:
2LiO	28,8	3,42	3,40	3,45
MnO	36	4,28	4,70	4,75
12FeO	420	49,89	48,57	49,16
$5PO^5$	357	42,41	41,47	42,64
SiO^2	. .	. .	0,53	
HO	. .	. .	0,68	
	841,8	100,00	99,35	100,00

β. ***Tetraphylin*** oder *Perowskin*. — 3(LiO; MgO; MnO; FeO),PO^5, oder ausführlicher: 3($^7/_{24}$LiO, $^1/_{24}$MgO, $^4/_{24}$MnO, $^{12}/_{24}$FeO),PO^5. — Von Keiti, bei Tamela. — Gleicht im Aeufsern dem Triphylin, doch ist sein frischer Bruch gelb und schwärzt sich allmälig an der Luft. Zeigt auch vor dem Löthrohr stärkere Manganreaction. Färbt mit kohlensaurem Natron auf Platin die Löthrohrflamme roth; gibt mit Boraxsäure und Eisendraht Phosphoreisen. BERZELIUS u. NORDENSKIOLD (*Pogg.* 36, 473).

	Tetraphylin.		BERZELIUS u. NORDENSKIOLD.
7LiO	100,8	8,03	8,2
MgO	20	1,59	1,7
4MnO	144	11,47	12,1
12FeO	420	33,43	38,6
$8PO^5$	571,2	45,48	42,6
	1256	100,00	103,2

γ. ***Eisenapatit.*** — 3[3(MnO; FeO),PO^5] + FeF, oder ausführlicher: 3MnO, PO^5 + 2(3FeO,PO^5) + FeF. — Die Blätterdurchgänge der undeutlich krystallischen Masse scheinen einer 6seitigen Säule zu entsprechen. Spec. Gew. 3,97; Härte des Apatits. Fettglänzend, nelkenbraun. Verknistert vor dem Löthrohr und schmilzt leicht, unter Aufwallen, zu einer metallglänzenden, blauschwarzen, sehr magnetischen Kugel; löst sich leicht in Borax oder Phosphorsalz. Entwickelt mit erwärmtem Vitriolöl Flusssäure. Löst sich leicht in warmer Salzsäure. FUCHS (*J. pr. Chem.* 18, 499).

	Eisenapatit.		FUCHS (von Zwiesel).
3MnO	108	18,70	20,34
6FeO	210	36,35	35,44
$3PO^5$	214	37,04	35,60
Fe	27	4,67	4,76
F	18,7	3,24	3,18
Quarz	.	.	0,68
	577,7	100,00	100,00

c. *Zweifünftel?* — α. ***Hetepozit.*** — 5(MnO; FeO),$2PO^5$+2 Aq? [Sollte nicht auch Lithon darin vorkommen?] — Blättrige Masse, deren 3 Blätterdurchgänge auf eine schief rhombische Säule schliefsen lassen, mit Seitenkanten von ungefähr 100° und 80°. Spec. Gew. des frischen 3,524, des verwitterten 3,390; ritzt Glas, nicht Quarz. Schwach fettglänzend; grüngrau ins Bläuliche; an den der Luft ausgesetzten Flächen halb-metallglänzend und violett. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer halb-metallglänzenden dunkelbraunen Kugel. Löst sich in Salzsäure unter Zurücklassung von wenig Kieselerde. DUFRÉNOY (*Ann. Chim. Phys.* 41, 337; Ausz. *Pogg.* 17, 495). Das frische Mineral gibt bald ein graues, bald ein gelbes Pulver, das verwitterte ein violettes. Entwickelt mit Salzsäure Chlor, muss also etwas freies Manganoxyd halten. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 30, 294).

[285]

	Hetepozit.		DUFRÉNOY.		VAUQUELIN.
5MnO	180	17,78	17,57		16,5
10FeO	350	34,57	34,89	Fe^2O^3	33,5
$6PO^5$	428,4	42,32	41,77		50,0
6HO	54	5,33	4,40		5,0
SiO^2	.	.	0,22		2,5
	1012,4	100,00	98,85		107,5

β. ***Huraulit.*** — 5(MnO; FeO),$2PO^5$ + 8Aq? — X-System 2- u. 2-gliedrig; *Fig.* 99, zum Theil mit t-Fläche. u : u^1 = 62° 30′; *a* : *a* = 80°. Ohne Blätterdurchgänge, von muschligem Bruche und 2,270 spec. Gew. Härter als Kalkspath, durchsichtig, blass hyacinthroth. Entwickelt beim Erhitzen Wasser, und schmilzt vor dem Löthrohr sehr leicht zu einer schwarzen, metallglänzenden Kugel. DUFRÉNOY (*Ann. Chim. Phys.* 41, 337; Ausz. *Pogg.* 17, 493). — Weifs, ins Rosenrothe. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 30, 294).

	Huraulit.		DUFRÉNOY.		VAUQUELIN.
15MnO	540	34,30	32,85	Fe^2O^3	47,2
5FeO	175	11,12	11,10		
8PO⁵	571,2	36,29	38,00		32,8
32HO	288	18,29	18,00		20,0
	1574,2	100,00	99,95		100,0

E. *Phosphorsaures Eisenoxyd-Manganoxyd.* — *Verwitterter Triphylin*, oder sogen. *Triplit von Bodenmais*. — $6(Mn^2O^3;Fe^2O^3),4PO^5 + 5Aq$.

			FUCHS.
$1Mn^2O^3$	80	10,00	8,94
$5Fe^2O^3$	390	48,71	48,17
$4PO^5$	285,6	35,67	35,70
5HO	45	5,62	5,30
SiO^2	. .	. .	1,40
	800,6	100,00	99,51

Eisen und Arsen.

A. *Arsen-Eisen.* — a. *Halb.* — 54 Th. (2 At.) Eisenfeile, mit 108 Arsen bei abgehaltener Luft geglüht, behalten 73,44 [fast 1 At.] Arsen zurück. GEHLEN. Das gebildete Arseneisen ist nicht geschmolzen, weifs, sehr spröde und leicht zu pulvern. BERGMAN, GEHLEN.

b. *Einfach.* — Findet sich als *Arsenikeisen* oder *Arsenicalkies*. — X-System 2- u 2-gliedrig; gerad rhombische Säule; u¹ : u = 122° 26′, mit 2 auf die 2 stumpfen Ecken gesetzten y-Flächen zugeschärft; spaltbar nach p. Spec. Gew. 7,22; in der Härte zwischen Flussspath und Feldspath. Silberweifs ins Stahlgraue; von schwarzgrauem Pulver. MOHS. Gibt, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, ein Sublimat von Arsen; schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr mit starkem Arsengeruch zu einer schwarzen magnetischen Masse; löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von arseniger Säure.

				E. HOFMANN.		TH. SCHEERER.		HOFMANN.
	At.			a, α	a, β	b, α	b, β	c
Fe	1	27	26,47	28,06	28,76	28,14	27,87	13,49
Co	.	.	.	.	.	.	.	5,10
Ni	.	.	.	.	.	.	.	13,37
As	1	75	73,53	65,99	71,24	70,22	72,13	60,41
S	.	.	.	1,94	.	1,28	.	5,20
Serpentin	.	.	.	2,17				
	1	102	100,00	98,16	100,00	99,64	100,00	97,57

[286] a ist Arsenikeisen von Reichenstein, — b. von Fossum, — c. von Sladmig; in diesem ist das Eisen zum Theil durch Kobalt und Nickel vertreten. — a, α und b, α gibt die unmittelbare Analyse; wird hiervon das Ganggestein abgezogen und der Schwefel nebst so viel Eisen und Arsen, als nöthig ist, um den Schwefel in Arsenikkies zu verwandeln, so bleibt Eisen und Arsen in dem unter a, β und b, β berechneten procentischen Verhältnisse. vgl. E. HOFMANN und TH. SCHEERER (*Pogg.* 25, 489; 49, 536; 50, 153).

B. *Arsenigsaures Eisenoxydul.* — Arsenigsaures Ammoniak gibt mit Eisenvitriol einen grünweifsen, sich gelblich färbenden Niederschlag, in wässrigem Ammoniak mit grüngelber Farbe löslich, nicht in arsenigsaurem Ammoniak und andern Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

Aus Eisenvitriol durch Ammoniak gefälltes und gewaschenes Eisenoxydulhydrat (3 Th. trocknes Oxydul haltend), mit der wässrigen Lösung von 1 Th. arseniger Säure geschüttelt, löst sich theilweise. Das Filtrat [welches GUIBOURT

als arsenigsaures Eisenoxydul betrachtet, welches aber wohl saures arsenigsaures Eisenoxyd ist] entwickelt im Apparat von MARSH viel Arsen; es gibt mit Hydrothion eine dunkelbraune Färbung, die durch Salzsäure wieder verschwindet, ohne gelben Niederschlag [fiel nicht wenigstens Schwefel nieder, von der Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul herrührend?]; es färbt sich mit Ammoniak gelb, mit schwefelsaurem und Kupferoxyd-Ammoniak dunkelgelb, ohne Niederschlag, und mit Galläpfeltinctur sogleich schwarz. GUIBOURT.

C. *Arsenigsaures Eisenoxyd.* — a. *Viertel.* — 1. Wird aus essigsaurem Eisenoxyd durch freie arsenige Säure oder durch arsenigsaures Alkali gefällt. Die freie Säure fällt das Eisenoxyd aus der essigsauren Lösung vollständig, aber gar nicht aus der schwefel-, salz- oder salpetersauren Lösung. BUNSEN. Der aus essigsaurem Eisenoxyd durch arsenigsaures Ammoniak erhaltene Niederschlag lässt sich nur durch anhaltendes Waschen vom essigsauren Ammoniak befreien. SIMON. — 2. Dasselbe Salz entsteht beim Schütteln von frischgefälltem Eisenoxydhydrat mit wässriger arseniger Säure. 1 Th. in Wasser gelöste arsenige Säure wird durch Hydrat, welches 10 bis 12 Th. trocknes Oxyd hält, völlig niedergeschlagen; bei weniger Hydrat ist die Fällung auch noch fast vollständig. BUNSEN. Um 1 Th. arsenige Säure aus ihrer wässrigen Lösung aufzunehmen, sind 6,67 Th. trocknes Oxyd in Hydratgestalt nicht ganz, und 10 Th. sind mehr als hinreichend. GUIBOURT.

Nach (1) erhält man einen voluminosen, gelbbraunen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, zu einer pechschwarzen Masse von muschligem, fettglänzenden Bruche und ochergelben Pulver austrocknend. BUNSEN. — Es entwickelt beim Erhitzen in einer Glasröhre Wasser und arsenige Säure, doch bleibt immer etwas Säure beim Oxyde zurück. BUNSEN. Das nach (2) erhaltene Salz lässt beim Glühen 67 Proc. Eisenoxyd, noch Arsen haltend. GUIBOURT. Das rückständige Eisenoxyd ist frei von Arsen. SIMON (*Pogg.* 40, 442). — Stärkere Säuren lösen das Salz unter Ausscheidung arseniger Säure; Essigsäure ist selbst auf das frischgefällte Salz ohne Wirkung. BUNSEN (BUNSEN und BERTHOLD *das Eisenoxydhydrat u. s. w.* Gött. 1834).

			BUNSEN.
$4Fe^2O^3$	312	68,42	68,28
AsO^3	99	21,71	21,73
5HO	45	9,87	9,99
$4Fe^2O^3,AsO^3 + 5Aq$	456	100,00	100,00

[287] b. *Anderthalb?* — Fügt man zu Eisenvitriol, durch Salpetersalzsäure oxydirt, dann mit Ammoniak neutralisirt, eine gesättigte Lösung von arseniger Säure in heifser Natronlauge, durch Erkälten von der überschüssigen arsenigen Säure befreit, so entsteht erst nach 12 Stunden ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher zunimmt, wenn man wiederholt die darüber stehende sauer gewordene Flüssigkeit wieder mit Ammoniak neutralisirt, bis sie völlig entfärbt ist. — Im feuchten Zustande dunkelgelb, nach dem Trocknen rubinroth, durchsichtig, hart, von gelbem Pulver. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 11,6 Proc. Wasser; 100 Th. bei 100° getrocknetes Salz entwickeln beim Glühen, neben etwas Wasser, die meiste arsenige Säure, und lassen 38,82 Th. Eisenoxyd, welches noch arsenige Säure hält, und bei längerem Glühen nur noch 34,16 beträgt, aber noch nicht ganz arsenfrei ist. Hiernach ist das wasserfreie Salz als $2Fe^2O^3,3AsO^3$ zu betrachten, und das lufttrockne als $2Fe^2O^3,3AsO^3+7Aq$. Das Salz gibt mit Natronlauge eine dunkelrothe Lösung, welche nicht durch Kohlensäure getrübt wird, und welche beim Abdampfen einen röthlichen, völlig in Wasser löslichen Rückstand lässt. GUIBOURT (*J. Chim. med.* 15, 306; auch *N. Br. Arch.* 23, 69).

D. *Arsensaures Eisenoxydul.* — a. *Drittel.* — Arsensaures Ammoniak gibt mit schwefligsaurem Eisenoxydul einen weifsen Niederschlag. CHENEVIX.

			CHENEVIX.
3FeO	105	38,32	43
AsO^5	115	41,97	38
6HO	54	19,71	19
	274	100,00	100

b. *Halb*. — Der weifse Niederschlag, welchen Eisenoxydulsalze mit arsensaurem Ammoniak geben, und bei welchem nicht untersucht wurde, ob er halb- oder drittel-saures Salz ist, färbt sich an der Luft schmutziggrün; er entwickelt beim Erhitzen arsenige Säure und lässt einen grauen, Eisenoxyd haltenden Rückstand; er löst sich sparsam in Ammoniak zu einer sich an der Luft grünenden Flüssigkeit. BERZELIUS. Die Lösung in Ammoniak ist grüngelb und trübt sich in mehreren Stunden nicht an der Luft; das Salz löst sich nicht in arsensaurem Ammoniak und andern Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

c. *Saures*. — Eisen löst sich in wässriger Arsensäure auf. SCHEELE. Wirkt die Säure wochenlang bei abgehaltener Luft ein, so setzen sich kugelförmig-vereinigte asbestartige Fäden von [einfach?] arsensaurem Eisenoxydul nebst schwarzen Nadeln von metallischem Arsen ab. FISCHER (*Pogg*. 9, 262).

E. *Arsensaures Eisenoxydoxydul*. — a. *Würfelerz*. — X-System regulär. *Fig*. 1, 4, 5, 8. Spaltbar nach den Würfelflächen. Spec. Gew. 3,00. Härter als Kalkspath. Durchscheinend, glasglänzend; pistaciengrün ins Bräunliche; von strohgelbem Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser und wird roth; bläht sich bei stärkerem Erhitzen, wenig oder keine arsenige Säure sublimirend, ein wenig auf, und behält seine rothe Farbe; entwickelt, auf der Kohle geschmolzen, starken Arsengeruch und schmilzt zu einer metallischgrauen magnetischen Schlacke, in Borax oder Phosphorsalz unter Arsengeruch und Eisenreaction löslich. BERZELIUS. Tritt an Kalilauge Arsensäure ab, unter Abscheidung von schwarzem wasserfreien Eisenoxydoxydul; löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, nicht in Wasser.

[288]

	At.	*Würfelerz*.		BERZELIUS. Cornwall	
CuO	.	.	.	0,60	bis 0,65
FeO	1	35	12,41		
Fe^2O^3	1	78	27,66	40,56	39,20
AsO^5	1	115	40,78	38,00	37,82
PO^5	.	.	.	0,70	2,53
HO	6	54	19,15	19,57	18,61
Bergart	.	.	.	0,35	1,76
FeO,Fe^2O^3,AsO^5+6Aq		282	100,00	99,78	100,57

BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys*. 31, 413; *Jahresber*. 4, 144; 5, 206) nimmt an, dass ein Theil des gefundenen Eisenoxyds als Oxydul im Würfelerz vorhanden ist, und gibt die Formel $3FeO,AsO^5 + 3Fe^2O^3,2AsO^5 + 18Aq$, was dieselbe procentische Zusammensetzung gibt.

b. *Skorodit*. — X-System 2- u. 2-gliedrig. Gerad rhombische und rectanguläre Säule, mit den Flächen eines Rhombenoktaeders zugespitzt. $u^1 : u = 111° 34'$. Spec. Gew. 3,16. Härter als Kalkspath. Mit blassblauer Farbe durchscheinend; glasglänzend, lauchgrün bis ins Braune; von grünweifsem Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen zuerst Wasser unter grauweifser oder gelblicher Färbung; gibt bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung ein Sublimat von arseniger Säure. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Würfelerz. BERZELIUS. Entwickelt, bei abgehaltener Luft erhitzt, nur in dem Falle arsenige Säure, dass es Arsenkies beigemengt enthält. G. ROSE. Tritt an Kalilauge Arsensäure ab; löst sich leicht in Salzsäure

	Skorodit.		Berzelius. Brasilien.		Boussingault. Popayan.
2FeO	70	10,31			
$2Fe^2O^3$	156	22,98	34,85		34,3
$3AsO^5$	345	50,81	50,78		49,6
12HO	108	15,90	15,55		16,9
PO^5	.	.	0,67	PbO	0,4
CuO	.	.	Spur		
	679	100,00	101,85		101,2

Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 41, 75) nimmt im Skorodit alles Eisen als Oxyd an; Berzelius einen Theil als Oxydul, nach der in obiger Berechnung benutzten Formel: $2FeO,AsO^5 + 2(Fe^2O^3,AsO^5) + 12Aq$.

F. *Arsensaures Eisenoxyd.* — a. *Sechzehntel.* — Man kocht b oder c mit überschüssigem Kali. — Braun, gleich Eisenoxydhydrat. Zeigt beim anfangenden Glühen ein besonders heftiges Erglimmen. Tritt an Kali keine Säure ab. Nicht in Ammoniak löslich. Berzelius.

			Berzelius.
$16Fe^2O^3$	1248	79,04	79,6
AsO^5	115	7,28	7,0
24HO	216	13,68	13,4
$16Fe^2O^3,AsO^5 + 24Aq$	1579	100,00	100,0

b. *Halb.* — Man oxydirt halb-arsensaures Eisenoxydul durch kochende Salpetersäure und dampft ab, oder fällt durch Ammoniak. Nicht in Ammoniak löslich. Berzelius.

Weifser Eisensinter, vom Fürstenstollen bei Freiberg. — Nierenförmige und knollige, weiche, fast zerreibliche, hellgelbgraue Stücke, von groberdigem Bruche, ziemlich an der Zunge hängend. Freiesleben. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen viel Wasser, eine Spur Schwefelsäure haltend; wird unter Zusammenziehung braungelb, und sintert bei längerem Glühen zu einer schwarzbraunen Schlacke zusammen. Kersten (*Schw.* 53, 176).

[289]

			Kersten.
$2Fe^2O^3$	156	41,16	40,45
AsO^5	115	30,34	30,25
12HO	108	28,50	28,50
$2Fe^2O^3,AsO^5 + 12Aq$	379	100,00	99,20

c. *Anderthalb.* — Dreifach-salzsaures Eisenoxyd gibt mit halb-arsensaurem Natron einen weifsen Niederschlag. $2Fe^2Cl^3+3(2NaO,AsO^5) = 2Fe^2O^3,3AsO^5 + 6NaCl$. Denselben Niederschlag erzeugt nach Pfaff auch einfach-arsensaures Kali. Er wird durch Erhitzen, unter Verlust seines Wassers, roth, zeigt beim gelinden Glühen ein schwaches Erglimmen, und erscheint dann mehr gelblich. Berzelius.

Trocken.			Gewässert.			Berzelius.	Chenevix.
$2Fe^2O^3$	156	31,15	$2Fe^2O^3$	156	25,62	83,32	37,2
$3AsO^5$	345	68,85	$3AsO^5$	345	56,65		42,4
			12HO	108	17,73	16,68	20,4
$2Fe^2O^3,3AsO^5$	501	100,00	+ 12Aq	609	100,00	100,00	100,0

Löst sich in Salz- und Salpeter-Säure, aus denen es sich beim Abdampfen wieder als ein weifses Pulver abscheidet. Löst sich in wässrigem Ammoniak im frischgefällten Zustande sogleich, im trocknen langsam; nach Döbereiner (*Schw.* 26, 271) und Wittstein (*Repert.* 63, 329) mit gelber, nach Berzelius (*Schw.* 32, 162) mit rother Farbe. Die am-

moniakalische Auflösung lässt, wofern sie zugleich Schwefelsäure hält, in einigen Tagen ein rothgelbes, in reinem Wasser lösliches Pulver fallen. Sie lässt beim Abdampfen basisch-arsensaures Eisenoxyd-Ammoniak als eine rubinrothe, durchsichtige, extractartige, rissige, nicht mehr nach Ammoniak riechende Masse. Diese entwickelt bei der trocknen Destillation viel Ammoniak mit Wasser, dann Wasser, Stickgas und sublimirte arsenige Säure, und lässt graugrünes arsensaures Eisenoxyd-Oxydul. Sie ist in ammoniakhaltigem Wasser löslich, zerfällt aber mit reinem Wasser, welches arsensaures Ammoniak nebst etwas unzersetztem basisch-arsensauren Eisenoxyd-Ammoniak löst, und halb-arsensaures Eisenoxyd ungelöst lässt. Berzelius. — Die ammoniakalische Lösung bleibt mit Einfach-Cyaneisenkalium klar, und gibt erst beim Zusatz einer Säure Berlinerblau. H. Rose. — Das Salz löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, und nach Wittstein auch nicht in arsensaurem Ammoniak und andern Ammoniaksalzen.

G. *Schwefel-arsensaures Eisenoxyd.* — *Eisenpecherz, Pittizit* oder *brauner Eisensinter.* — Tropfsteinartig; spec. Gew. 2,3 bis 2,4; härter als Gyps; von muschligem Bruche; durchscheinend, fettglänzend, braun, von blassgelbem Pulver. — Gibt beim Erhitzen viel Wasser; entwickelt bei anfangendem Glühen viel schweflige Säure, kein Sublimat; schrumpft auf der Kohle, unter Verbreitung eines starken Arsenrauchs, zusammen. Berzelius. Entwickelt beim allmäligen Erhitzen zuerst reines Wasser unter gelber Färbung und Verlust der Durchsichtigkeit; dann Schwefelsäure, später mit schwefliger gemischt, unter dunkelrothbrauner Färbung; bläht sich bei anfangendem Glühen unter Schmelzung zu einer porosen dunkelbraunrothen Schlacke auf, die bei längerem Glühen schwärzlich wird. Tritt an Wasser bei wiederholtem Auskochen sämmtliche Schwefelsäure, frei von Eisenoxyd und [290] Arsensäure, ab. Löst sich leicht in warmer Salzsäure, weniger in Salpetersäure. Stromeyer (*Untersuchungen der Mineralkörper* 244). Verliert bei schwachem Glühen 20, bei stärkerem 45 Procent; löst sich gleich leicht in Salz- und in Salpeter-Säure. Laugier (*Ann. Chim. Phys.* 30, 325).

	Eisenpecherz.		Stromeyer.	Laugier.
Mn^2O^3	.	.	0,64	Spur
$6Fe^2O^3$	468	33,96	33,10	35
$3AsO^5$	345	25,04	26,06	20
$4SO^3$	160	11,61	10,04	14
$45HO$	405	29,39	29,26	30
	1378	100,00	99,10	99

$4(Fe^2O^3,SO^3) + 2Fe^2O^3,3AsO^5 + 45$ Aq? — Sollte die Schwefelsäure nebst einer gewissen Wassermenge eine zufällige Beimengung sein, so ist die Formel: $2Fe^2O^3,AsO^5 + 12$ Aq.

H. *Arsensaurer Eisenoxyd-Kalk.* — *Arseniosiderit* von Romanèche. — Faserig, von 3,52 spec. Gew.; zwischen den Fingern zerreibbar; braungelb, wird an der Luft dunkler, schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr. Hält: KO 0,76, — CaO 8,43, — Fe^2O^3 41,31, — Mn^2O^3 1,29, — AsO^5 34,25, — SiO^2 4,04, — HO 8,75 (Verlust 1,16). Dufrénoy (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 382; auch *J. pr. Chem.* 28, 315). — Die Analyse gestattet keine genügende Formel.

I. *Dreifachschwefelarsen-Einfachschwefeleisen.* — Die Lösung des halbsauren Dreifachschwefelarsennatriums gibt mit neutralen Eisenoxydulsalzen einen im frischen Zustande schwarzbraunen, im überschüssigen Natriumsalze mit braungelber Farbe löslichen Niederschlag. Dieser verändert sich beim Trocknen in ein graubraunes Gemenge von Eisenoxyd und K, und liefert dann bei der Destillation schweflige Säure

und Schwefelarsen, während arsenfreies Schwefeleisen bleibt. Berzelius.

K. *Dreifachschwefelarsen - Anderthalbschwefeleisen.* — Ein Eisenoxydsalz gibt mit demselben Dreifachschwefelarsennatrium, während die Flüssigkeit grünlich bleibt, einen olivengrünen, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzer Farbe löslichen Niederschlag. Nach dem Trocknen schmilzt er leicht und gesteht zu einer gelblichen, durchscheinenden Masse, welche, wie vor der Schmelzung, ein grüngelbes Pulver liefert. In der Rothglühhitze bleibt arsenfreies Schwefeleisen. Berzelius.

L. *Fünffachschwefelarsen - Einfachschwefeleisen.* — Dunkelbrauner, bald völlig schwarz werdender Niederschlag, der beim Versetzen eines Eisenoxydulsalzes sowohl mit dem in Wasser gelösten halbsauren, als mit dem drittelsauren Fünffachschwefelarsennatrium entsteht. Er löst sich in der überschüssigen Natriumverbindung mit schwarzbrauner Farbe. Er zersetzt sich beim Trocknen an der Luft in ein gelbbraunes Gemenge von Eisenoxydhydrat und von M. Berzelius.

M. *Fünffachschwefelarsen-Anderthalbschwefeleisen.* — Sowohl das drittel - als das halb-saure Fünffachschwefelarsennatrium fällt die Eisenoxydulsalze schmutzig grüngrau, ersteres [291] langsamer, und ein Ueberschuss beider Natriumsalze löst den Niederschlag mit schwarzbrauner Farbe auf. Der beim Trocknen sich nicht zersetzende Niederschlag schmilzt sehr leicht, entwickelt bei mäfsiger Hitze Schwefel und verwandelt sich in eine, ebenfalls leichtflüssige, Dreifachschwefelarsen haltende Verbindung. Berzelius.

N. *Einfacharseneisen - Zweifachschwefeleisen.* — *Arsenikkies, Misspickel* oder *Giftkies.* — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 61 (Grundform), 44, 54 u. a. Gestalten. $u^1 : u = 111° 18'$; $i : u = 115° 32'$; i oben : i unten = 99° 36'. Spaltbar nach u und p. Haüy. Spec. Gew. 6,13. Etwas weicher als Feldspath; gibt am Stahl einige Funken, mit Arsengeruch. Zinnweifs, von schwarzgrauem Pulver. — Gibt beim Erhitzen im Kolben zuerst ein rothes Sublimat von Schwefelarsen, dann ein schwarzes, dann ein metallglänzendes von Arsen, und lässt Schwefeleisen. Entwickelt vor dem Löthrohr auf der Kohle starken Arsenrauch und schmilzt zu einer Kugel, die sich wie Magnetkies verhält. Berzelius. Löst sich in starker Salpeter- oder Salpetersalz-Säure unter Abscheidung von Schwefel und arseniger Säure.

161 Th. (1 At.) Arsenikkies, mit wenig Borax im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, verlieren 72,45 Th., nämlich 1 At. Schwefel und ¾ At. Arsen (16 + 56,25 = 72,25). Der krystallische, spröde, sehr magnetische, blass graugelbe Rückstand besteht aus FeS und Fe^4As; letzteres bleibt zurück, wenn man die Masse so lange mit concentrirter Salzsäure kocht, als sich Hydrothion entwickelt, in schwarzgrauen Metallschuppen (59 Proc. Eisen auf 41 Arsen haltend); diese treten an die Salzsäure bei längerem Kochen unter Wasserstoffgasentwicklung noch die Hälfte des Eisens ab, so dass, nicht weiter durch Salzsäure angreifbares, Fe^2As bleibt (41,9 Proc. Eisen auf 58,1 Arsen). 4 At. Arsenikkies halten 8 Fe, 4 As, 8 S; es entweichen 2 AsS^2 und 1 As, und es bleiben 4 FeS nebst Fe^4As. — Beim Weifsglühen des Arsenikkieses mit der 6fachen Menge Blei im Kohlentiegel erhält man eisenfreies Blei, durch wenig Arsen und Schwefel etwas spröde, und eine dichte, körnige, gelbgraue, sehr magnetische Masse, welche 67 Proc. Eisen, 25 Arsen und 8 Schwefel hält, und bei langem Kochen mit Salzsäure Fe^4As als schwarzes Pulver lässt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 62, 113; auch *J. pr. Chem.* 10, 13).

Arsenikkies.	At.			Chevreul. Kryst.	Stromeyer. Kryst.	Scheerer. Freiberg.	Wöhler. Skutterud.
Fe	2	54	33,54	34,94	36,04	26,62	30,91
Co	.	.	.	.	.	8,57	4,75
As	1	75	46,58	43,42	42,88	46,74	47,45
S	2	32	19,88	20,13	21,08	17,66	17,78
FeAs,FeS²		161	100,00	98,49	100,00	99,59	100,89

Eisen und Antimon.

A. *Antimon-Eisen.* — *Regulus Antimonii martialis.* — 1. Die beiden Metallen schmelzen beim Erhitzen ohne Feuerentwicklung zusammen. Gehlen. — 2. 177 Th. (1 At.) graues Schwefelantimon, mit mehr als 81 Th. (3 At.) Eisen zusammengeschmolzen, liefern, aufser Schwefeleisen, Antimoneisen. — Hartes, sprödes, nur wenig magnetisches Gemisch, dessen spec. Gewicht unter dem sich durch Rechnung ergebenden Mittel liegt. Das Gemisch von 1 Th. Eisen und 2 Antimon sprüht beim Feilen Funken.

[292] B. *Antimonsaures Eisenoxydul.* — Durch doppelte Affinität; weifses Pulver, wird durch Trocknen gelbgrau, durch Glühen, unter Entwicklung von Wasser, roth; wenig in Wasser löslich. Aehnlich verhält sich das antimonigsaure. Berzelius.

C. *Antimonsaures Eisenoxyd.* — Hellgelb. Berzelius.

D. *Dreifach - Schwefelantimoneisen.* — Einfachschwefeleisen lässt sich mit Dreifachschwefelantimon nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Berthier.

Die folgenden 3 Erze werden vor der Hand unter den Namen *Berthierit* oder *Haidingerit* zusammen begriffen; falls sich aber ihre Verschiedenheit bestimmter erweisen sollte, dürften diese 2 Namen zweien dieser Erze, und ein dritter dem dritten zu ertheilen sein.

a. $3FeS,2SbS^3$. — Undeutliche Säulen in der Form von denen des Grauspiefsglanzerzes abweichend. Berthier.

			Berthier. Chazelles.
Zn	.	.	0,3
3Fe	81	16,77	16,0
2Sb	258	53,42	52,0
9S	144	29,81	30,3
	483	100,00	98,6

b. FeS,SbS^3. — Krystallisch oder fein - und parallel-faserig, stahlgrau, etwas bronzefarben. Berthier. Nadelförmig, strahlig oder derb, von 4,079 spec. Gew., dem Grauspiefsglanzerz ähnlich. Breithaupt. Verknistert schwach beim Erhitzen im verschlossenen Glasrohr, und gibt ein geringes Sublimat von Schwefel; gibt, an der Luft geröstet, schweflige Säure und Antimonrauch, und lässt eine porose, nicht schmelzbare Masse; schmilzt auf der Kohle sehr leicht, beschlägt sie mit Antimonoxyd (und oft mit etwas Zinkoxyd, durch die grüne Färbung bei starkem Glühen des Beschlages mit salpetersaurem Kobaltoxyd erkennbar), und lässt einen unschmelzbaren, magnetischen Rückstand, welcher mit Flüssen die Reactionen des Eisens zeigt. Plattner (*J. pr. Chem.* 4, 279). Entwickelt schon mit kalter Salzsäure Hydrothion, und löst sich, bis auf beigemengten Quarz und Schwefelkies, völlig, ohne Ausscheidung von Schwefel. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 35, 351; auch *Pogg.* 11, 478).

	At.			Rammelsberg. Bräunsdorf.		Oder:			Berthier. Anglar.
Mn	.	. .	. .	0,46 bis	2,54	FeS	43	19,54	19,4
Zn	.	. .	. .	Spur	0,74	SbS^3	177	80,46	80,6
Fe	1	27	12,27	11,97	11,43				
Sb	1	129	58,64	54,34	54,70				
S	4	64	29,09	30,57	31,33				
		220	100,00	97,34	100,74		220	100,00	100,0

c. $3FeS,4SbS^3$. — Faserig, von körnigem Querbruch, fast matt, graublau. Berthier (*Pogg.* 29, 458).

			Berthier. Matouret.
3FeS	129	15,41	15,7
$4SbS^3$	708	84,59	84,3
	837	100,00	100,0

E. *Fünffach-Schwefelantimoneisen.* — Eisenvitriol gibt mit überschüssigem Schwefelantimonnatrium (Schlippe's Salz) [293] einen schwarzen, leicht zersetzbaren Niederschlag, der auf dem Filter bald grau und bei längerem Aufbewahren rostgelb wird. — Eisenoxydsalze geben unter denselben Umständen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, vielleicht Fe^2S^3,SbS^5; walten sie aber vor, so ist der eisenfreie grüngelbbraune Niederschlag ein Gemenge von Fünffachschwefelantimon und Schwefel, im Ganzen 50 Proc. Schwefel haltend, und das Filtrat hält Eisenoxydulsalz. $3NaS,SbS^5 + 3(Fe^2O^3,3SO^3) = 3(NaO,SO^3) + 6(FeO,SO^3) + SbS^5 + 3S$. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 234).

F. *Antimon-Eisen-Kalium.* — Man behandelt 1 Th. Eisendrehspäne mit 1 Antimonpulver und 1 Weinstein im verschlossenen Tiegel im starken Windofenfeuer. — Spröde, kaliumreiche Legirung. Serullas.

Eisen und Tellur.

A. *Tellur-Eisen.* — Die durch Reduction des tellurigsauren Eisenoxyduls mit Wasserstoffgas erhaltene Verbindung löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrotellurgas. Hielt das tellurigsaure Eisenoxydul überschüssige Säure, so scheidet sich zugleich Tellur ab. Berzelius.

B. *Tellurigsaures Eisenoxydul.* — Durch doppelte Affinität. Gelbgraue Flocken. Berzelius.

C. *Tellurigsaures Eisenoxyd.* — Schön gelbe Flocken. Berzelius.

D. *Tellursaures Eisenoxydul.* — Weifser Niederschlag, welcher an der Luft schnell grüngrau, später rostfarben wird. Berzelius.

E. *Tellursaures Eisenoxyd.* — Blassgelbe Flocken, im überschüssigen Eisenoxydsalz löslich. Berzelius.

F. *Zweifachschwefeltellur-Einfachschwefeleisen.* — Schwarzer Niederschlag.

G. *Zweifachschwefeltellur-Anderthalbschwefeleisen.* — Dunkelbraune Flocken, zu einer leicht schmelzbaren Masse zusammenbackend, welche beim Glühen in einer Retorte viel Schwefel entwickelt, und einen grauen metallglänzenden Rückstand lässt. Berzelius.

Eisen und Wismuth.

A. *Wismuth-Eisen.* — Sprödes Gemisch, welches, selbst wenn das Eisen nur $^1/_4$ ausmacht, vom Magnete gezogen wird, Henkel, und

eine verringerte Dichtigkeit hat, GELLERT. — MARX (*Schw.* 58, 471) gelang die Vereinigung der beiden Metalle nicht.

B. *Wismuth-Eisen-Kalium.* — Wie Antimoneisenkalium.

Eisen und Zink.

A. *Eisen-Zink.* — Die Verbindung erfolgt schwierig. — 1. Beim Glühen von Zink- und Eisen-Spänen verdampft [294] nach GEHLEN ein Theil des Zinks, während der andere Theil in die Eisenspäne dringt, und diese dicker und sehr spröde macht. — 2. Eisenfeile, mit Zinkoxyd ohne Kohle unter einer Decke von Glaspulver geglüht, nimmt ziemlich viel Zink auf. HOLLUNDER. — 3. Ein schmied- oder guss-eiserner Kessel, in welchem man Zink anhaltend schmelzt, wird durch Bildung von Eisenzink zerfressen. HOLLUNDER (*Schw.* 33, 41 u. 166); BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 44, 119); ELSNER (*J. pr. Chem.* 12, 303). — Beim Verzinken des Eisenblechs in schmelzendem Zink unter öfterem Zusatz von Salmiak setzt sich Eisenzink unter das geschmolzene Zink als eine teigige Masse, welche von Zeit zu Zeit herausgenommen wird. BERTHIER (*Pogg.* 52, 340).

Das nach (3) in Gusseisen gebildete Zinkeisen α ist weifser als Zink, und um so spröder und oxydirbarer, je mehr Eisen es enthält. Bei heftiger Hitze entwickelt es alles Zink. HOLLUNDER. — Es besteht aus, vom Kessel ablösbaren, warzenförmigen Schichten, von krystallischem glänzenden Bruche, sehr hart und spröde, und strengflüssiger als Zink; es entwickelt bei der Destillation sein Zink, und löst sich in Salpetersäure bis auf den Graphit des Gusseisens. BERTHIER. Es hat 6,7 spec. Gew.; und ist von feinkörnigem Bruche und zinnweifs. ELSNER. Das Gemisch (4) hat das Ansehen des Zinks, und ist nicht magnetisch, ist aber härter und sehr krystallisch. BERTHIER. — Das in einem schmiedeisernen Kessel beim Verzinken der Eisenplatten gebildete Zinkeisen (3, β) ist so spröde, dass es sich mit den Fingern in krystallische Körner zerreiben lässt, von der Farbe des Zinks, selbst in kalter Essigsäure sehr leicht löslich. BERTHIER.

	BERTHIER.	ELSNER.		BERTHIER.	
	(3, α)	(3, α)		(4)	(3, β)
Zn	94,76	93,01		95,3	90,1
Fe	5,00	6,24		4,3	9,5
Graphit	0,24	0,75	Pb	0,4	0,4
			Cu	Spur	
	100,00	100,00		100,0	100,0

B. *Eisenoxyd-Zinkoxyd.* — *Franklinit.* — (ZnO; FeO), (Mn^2O^3; Fe^2O^3)? Mit Spinell u. s. w. isomorph. *Fig.* 2 u. 4. Spec. Gew. 5,09; ritzt Apatit; undurchsichtig, eisenschwarz, von rothbraunem Pulver; magnetisch, besonders nach dem Glühen. — Leuchtet zwischen der Platinzange in der äufsern Löthrohrflamme mit weifsem Glanze, unter Funkensprühen und Bildung von, unter der Linse erkennbaren, Bläschen auf der Oberfläche; wird auf der Kohle bei anhaltendem Blasen, unter Zinkbeschlag, zur schwarzen Schlacke reducirt; zeigt mit kohlensaurem Natron auf Platin Manganreaction; löst sich in Borax zu einem rothen, nach dem Erkalten braunen Glase; löst sich schwieriger, unter schwachem Aufschwellen, in Phosphorsalz zu einem gelbgrauen, leicht milchig werdenden Glase. Löst sich schwierig in Schwefel- oder Salpeter-Säure, völlig in erwärmter Salzsäure unter starker Chlorentwicklung. ABICH (*Pogg.* 23, 342). Die salzsaure Lösung hält Eisenoxyd, nur eine Spur Eisenoxydul. Diese Chlorentwicklung ist auffallend, und passt, wie KOBELL bemerkt, nicht zu der von

ABICH gegebenen Analyse und Formel; aber die von KOBELL (*Schw.* 64, 430) zur Hebung dieses Zweifels gegebene Berechnung (s. die folgende Tafel) ist ungenügend, [295] denn die angenommenen 13,82 Proc. Manganoxyd können nur 1,382 Proc. Sauerstoff abtreten; die angenommenen 18,37 Proc. Eisenoxydul brauchen aber 2,099 Proc. Sauerstoff; es ist also nicht einmal genug Sauerstoff gegeben, um alles Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, geschweige denn, um noch Chlor aus der Salzsäure zu entwickeln. — Sollte demnach dem Franklinit eine andere Formel zukommen, etwa (ZnO ; FeO), $2(Mn^2O^3 ; Fe^2O^3)$?

Franklinit.	ABICH.	BERTHIER.	KOBELL. Berechnung.
ZnO	10,81	17	7,02
MnO	. .	. .	6,22
FeO	21,34	. .	18,37
Mn^2O^3	18,17	16	13,82
Fe^2O^3	47,52	66	54,57
Al^2O^3	0,73		
SiO^2	0,40		
MgO,CdO	Spur		
	98,97	99	100,00

C. *Kohlenstoff-Eisen-Zink.* — Man fügt zu schmelzendem Stahl das Zink in kleinen Antheilen, weil gröfsere heftige Verpuffung veranlassen. Der Stahl wird durch mehr als $^1/_{50}$ Zink spröde; beim Schmieden des Stahls verbrennt ein Theil des Zinks. BRÉANT.

D. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd.* — Ein Gemisch von Eisenvitriol und Zinkvitriol nimmt die Krystallform des ersteren an, wenn dessen Menge wenigstens 15 Procent beträgt; bei weniger Eisenvitriol hat das Gemisch die Form des Zinkvitriols. BEUDANT.

E. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak.* — Die gemischten Lösungen des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks und des schwefelsauren Zinkoxydammoniaks liefern blassgrüne Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks, die sich an der Luft gelblich färben. BETTE (*Ann. Pharm* 14, 286).

			BETTE.
$2NH^3$	34	8,60	8,12
ZnO	40,2	10,17	9,10
FeO	35	8,86	10,35
$4SO^3$	160	40,49	40,03
14HO	126	31,88	32,40
	395,2	100,00	100,00

Eisen und Zinn.

A. *Zinn-Eisen.* — Beim Zusammenglühen dieser 2 Metalle bildet sich a. ein Gemisch aus 22 Th. Zinn und 1 Eisen, welches etwas härter, als Zinn, und magnetisch ist, und darunter — b. eine Verbindung von 2 Th. Eisen mit 1 Zinn, welche weifs, sehr hart, wenig streckbar und strengflüssig ist. BERGMAN. — *Verzinntes Eisenblech.* — Bei täglicher Destillation des Spiegelbelegs in einer gusseisernen Retorte, um das Quecksilber wieder zu gewinnen, bildet sich Zinneisen, welches 1 bis 2 Proc. des erhaltenen Zinns beträgt, und [296] beim Ausgiefsen desselben theils in Rinden aufschwimmt, theils sich als eine teigige nadelförmige Masse zu Boden setzt. Es lässt sich vom anhängenden freien Zinn sowohl durch Kochen mit Salzsäure, welche letzteres löst, als

durch Behandeln mit Salpetersäure, welche es oxydirt, befreien, während die Legirung nicht angegriffen wird. So gereinigt erscheint es in glänzenden quadratischen Nadeln, von 8,733 spec. Gew., spröde, bei anfangender Weifsglühhitze schmelzend. Sie verbrennt, als Pulver in die Kerzenflamme geworfen, mit Funkensprühen und weifsem Rauch. Sie rostet nicht an der Luft, mit Wasser befeuchtet. Sie wird durch Salpetersäure bei keiner Temperatur und Concentration zersetzt; sie löst sich langsam in kochender Salzsäure, aber rasch und völlig, unter heftiger Einwirkung, in Salpetersalzsäure. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 6, 609).

			LASSAIGNE.
3 Fe	81	57,86	57,9
Sn	59	42,14	42,1
Fe^3Sn	140	100,00	100,0

B. *Kohlenstoff-Zinn-Eisen.* — Zinn verschlechtert den Stahl. FARADAY u. STODART.

Eisen und Blei.

Blei-Eisen. — Beide Metalle vereinigen sich durch Zusammenschmelzen schwierig zu 2 über einander gelagerten Legirungen, von denen die unterste nur sehr wenig Eisen, die oberste nur sehr wenig Blei enthält. MORVEAU. — Durch Reduction einer Blei- und Eisen-haltenden Schlacke im Kohlentiegel erhielt BIEWEND (*J. pr. Chem.* 23, 252) eine gut geflossene, harte, fast ganz spröde, hellstahlgraue, glänzende, magnetische Legirung von feinkörnig-blättrigem Bruche, 96,76 Proc. Eisen auf 3,24 Blei haltend.

Fernere Verbindungen des Eisens.

Mit Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Osmium.

[297] FÜNFUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

KOBALT.

G. BRANDT. *Act. Upsal.* 1735, 33.
TASSAERT. *Scher. J.* 3, 555 u. 562.
BUCHOLZ. *Scher. J.* 10, 10.
THENARD. *Scher. J.* 10, 422.
PROUST. *Journ. Phys.* 63, 421; auch *N. Gehl.* 3, 410.
LAUGIER. *Ann. Chim. Phys.* 9, 267; auch *N. Tr.* 3, 2, 93.
BERZELIUS. *Pogg.* 1, 26 u. 198; 7, 27, 146, 276 u. 287.
WINKELBLECH. *Ann. Pharm.* 13, 148 u. 253; auch *J. pr. Chem.* 6, 62.
[ROSE. *Pogg.* 84, 547.
GENTH. *Kellers u. Tiedemanns nordamerik. Monatsber.* 2, 8; Ausz. *Ann. Pharm.* 80, 275.
CLAUDET. *Phil. Mag. J.* (4) 2, 253.
ROGOJSKI. *J. pr. Chem.* 56, 491.
FREMY. *N. Ann. Chim. Phys.* 35, 257; *Ann. Pharm.* 83, 227. L.]

Kobold, Cobalt.

Geschichte. Manche antike blaue Glasflüsse (die meisten sind durch Kupferoxyd gefärbt) enthalten Kobaltoxyd. Vergl. Fourier (*Ann. Chim. Phys.* 79, 378); auch in einer altgriechischen Farbe fand sich Kobalt, Landerer (*Repert.* 73, 381). Vom 16. Jahrhundert an bediente man sich der Kobalterze zur Bereitung der Smalte. Brandt stellte zuerst 1733 aus den Erzen das Metall, jedoch noch im unreinen Zustande dar.

Vorkommen. Nicht sehr häufig; im Meteoreisen; als schwefelsaures Kobaltoxydul; als arsensaures Kobaltoxydul (Kobaltblüthe); als Manganhyperoxyd-Kobaltoxydul (schwarzer Erdkobold); als Schwefelkobalt (Kobaltkies); als Arsenkobalt (Speiskobold); als Schwefelarsenkobalt (Kobaltglanz). — Aufserdem unwesentlich in sehr kleiner Menge in andern Mineralien, z. B. im Selenblei, im Cerit, Berzelius (*Jahresber.* 15, 214), und in den flandrischen Steinkohlen, Kuhlmann (*Ann. Pharm.* 38, 45).

Darstellung. Vorzüglich aus dem Speiskobalt und Kobaltglanz und dem durch Rösten dieser Erze erhaltenen unreinen arsensauren Kobaltoxydul, welches aufserdem Wismuth, Zinn, Kupfer, Mangan, Nickel und Eisen im oxydirten Zustande zu enthalten pflegt, und welches, im Grofsen bereitet, mit der doppelten Menge Quarzsand gemengt und in Fässer geschlagen, als *Zaffra, Zaffer* oder *Safflor* in den Handel kommt. Der Kobaltglanz und Speiskobold wird gewöhnlich in Salpetersäure gelöst, oder in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, welchen etwas Salpetersäure zugefügt ist; das gut geröstete Erz, welches jedoch schwieriger löslich ist, als das ungeröstete, und der Erdkobold bedürfen nicht des Zusatzes von Salpetersäure.

1. Man löst das geröstete Kobalterz in Salpetersäure; dampft die filtrirte Auflösung fast bis zur Trockne ab, wo sich viel arsenige Säure abscheidet; leitet durch die wieder mit Wasser stark verdünnte und von der arsenigen Säure getrennte Flüssigkeit Hydrothiongas, so lange Arsen, Kupfer und Wismuth (nebst Zinn) als Schwefelmetalle niederfallen; [298] filtrirt und erhitzt bis zur Austreibung des überschüssigen Hydrothions und bis zur Verwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd; und fällt dann in der Hitze durch etwas überschüssiges kohlensaures Natron kohlensaures Nickel- und Kobalt-Oxydul und Eisenoxyd. Man digerirt den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit überschüssiger wässriger Kleesäure; trennt durch Filtration und Auswaschen das lösliche kleesaure Eisenoxyd vom, auch in überschüssiger Kleesäure unlöslichen, kleesauren Nickel- und Kobalt-Oxydul; zerreibt letztere Salze mit verdünntem (concentrirtem, Stromeyer) Ammoniak, und löst sie in einem Ueberschusse des letzteren durch Schütteln und gelindes Erwärmen in einem verschlossenen Gefäfse auf. Die filtrirte Auflösung lässt, mehrere Tage der Luft ausgesetzt, das Nickeloxyd in Verbindung mit Kleesäure und etwas Ammoniak fallen (welches sich von der kleinen Menge mit niedergefallenen Kobaltsalzes durch Auswaschen mit heifsem Wasser, dann durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Aussetzen an die Luft, und Trennen der Kobalt-haltenden Lösung von dem sich immer reiner bildenden Nickelniederschlage abscheiden lässt), während reines kleesaures Kobaltoxydul gelöst bleibt. Der durch Abdampfen der Lösung erhaltene Rückstand gibt, an der Luft geglüht, Oxyd, bei abgehaltener Luft geglüht, Metall. Laugier. — Man kann auch die durch Hydrothion gefällte Flüssigkeit, nach hinlänglichem Kochen, nach Stromeyers Verfahren mit viel kaltem Wasser verdünnen, und unter fleifsigem Umrühren so lange allmälig

mit kohlensaurem Natron versetzen, bis statt eines rostbraunen, ein bleibender rother Niederschlag entstehen will *); bei richtig getroffenem Verhältnisse fällt alles Eisenoxyd nieder, und alles Nickel- und Kobalt-Oxydul bleibt gelöst, welches dann durch Kochen mit überschüssigem kohlensauren Natron gefällt, und nach LAUGIERS Weise mit Kleesäure behandelt wird.

2. Man löst ungeröstetes Kobalterz in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, löst in Wasser, fügt zum verdünnten Filtrat unter fleifsigem Umrühren so lange kohlensaures Kali, bis eben auch das Kobalt niederfallen will (durch die rothe Farbe des Niederschlags erkennbar), filtrirt vom arsensauren Eisenoxyd ab, und setzt zur Flüssigkeit eine heifs gesättigte Lösung von Sauerkleesalz. Dieses fällt in einigen Stunden alles Kobaltoxydul als kleesaures Salz, während alles Eisen, Arsen und das meiste Nickel gelöst bleiben. Sollte der Niederschlag arsensaures Kobaltoxydul beigemengt enthalten, so lässt sich dieses durch verdünnte Salpetersäure ausziehen, in welcher sich das kleesaure Kobaltoxydul nicht löst. Dieses lässt sich nach LAUGIERS Weise (1) vom Nickel trennen; da aber letzteres nur wenig beträgt, so kann man auch den Niederschlag mit wenig heifsem Ammoniak ausziehen, welches vorzugsweise das kleesaure Nickeloxydul mit blauer Farbe auflöst. QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 15, 291 u. 411). Man koche das mit Sauerkleesalzlösung versetzte Filtrat, damit sich das kleesaure Kobaltoxydul schneller absetze; demselben ist etwas kleesaures Kupferoxyd beigemischt, nach dem Glühen und Auflösen in Salzsäure durch Hydrothion zu entfernen. HESS (*Pogg.* 26, 542).

[299] 3. Man sättigt die filtrirte salpetersaure Lösung des gerösteten Erzes nach hinreichender Verdünnung mit Hydrothion, filtrirt, kocht, fällt durch kohlensaures Kali, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Ammoniak, filtrirt vom Eisenoxyd ab, verdünnt mit Wasser, fügt etwas Salmiak, dann Kali hinzu, und kocht, bis eine abfiltrirte Probe durch Kali nicht mehr gefällt wird. Hierauf wird die rothe Kobaltlösung abfiltrirt, welche beim Abdampfen das Kobaltoxyd absetzt. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 226).

4. Zur Vermeidung des langwierigen Hindurchleitens von Hydrothion kann man die Arsensäure fällen, indem man der verdünnten Lösung zuvor ein Eisenoxydsalz zufügt, und dann unter fleifsigem Umrühren und in kleinen Antheilen kohlensaures Kali, so lange als der Niederschlag noch weifs oder bräunlich gefärbt (arsensaures Eisenoxyd) ist, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit schon mit kleinen Mengen von Pottasche einen röthlichen Niederschlag gibt. Bei hinreichender Menge von Eisenoxyd und richtig getroffenem Verhältniss des kohlensauren Kali's ist alle Arsensäure und alles Eisenoxyd gefällt. Entfernt man hierauf das Kupfer und Wismuth durch Hydrothion, so bleibt blofs noch das Nickel vom Kobalt zu scheiden übrig. BERTHIER.

5. Man röstet sorgfältig feingemahlenes Kobalterz, und trägt hiervon 1 Th. nach und nach in kleinen Mengen in 3 Th. zweifach-

*) [LOUYET (*Inst.* 1849, 206) empfiehlt eine Abänderung dieses Verfahrens, welche darin besteht, die Kobaltlösung mit frischgefälltem Kobaltoxydulhydrat zu versetzen oder theilweise mit kohlensaurem Kali oder -Natron zu fällen und einige Zeit zu kochen, wodurch das Eisenoxyd vollständig gefällt wird. — Dieselbe Methode ist schon lange zur Trennung von Mangan und Eisen angewandt worden. W.]

schwefelsaures Kali, welches in einem irdenen oder gusseisernen Tiegel zum Schmelzen erhitzt ist, erhitzt dann die teigartig gewordene Masse stärker, bis sie in ruhigen Fluss kommt und keine weifse Nebel von Schwefelsäure mehr ausstöfst, da ihr Ueberschuss entfernt werden muss. Man schöpft die noch flüssige Masse mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel, zerstöfst sie nach dem Erkalten, löst sie in kochendem Wasser, filtrirt vom arsensauren Eisenoxyd und Kobaltoxydul ab, welche in einer neutralen Flüssigkeit nicht löslich sind, fällt aus dem Filtrat durch Hydrothion das etwa darin vorhandene Antimon, Wismuth und Kupfer, filtrirt und fällt durch kohlensaures Kali reines kohlensaures Kobaltoxydul. Damit kein arsensaures Kobaltoxydul entstehe, kann man dem gerösteten Kobalterz vor dem Schmelzen mit schwefelsaurem Kali etwas Eisenvitriol zusetzen, dessen Oxydul dann statt des Kobaltoxyduls die Arsensäure bindet. Nickel geht nicht in die Lösung über, weil das schwefelsaure Nickeloxydul [aber nicht das schwefelsaure Nickeloxydulkali, falls nicht stark geglüht wird] in der Glühhitze zersetzt wird; höchstens bleibt eine Spur Eisen in der Lösung. LIEBIG (*Pogg.* 18, 164).

6. Man schmelzt 1 Th. gepulverten Speiskobalt oder Kobaltglanz mit 3 Th. kohlensaurem Kali und 3 Schwefel im bedeckten irdenen Tiegel bei so gelinder Hitze, dass das Schwefelkobalt nicht schmilzt, sondern als Krystallpulver bleibt, weil es sonst schwerer auszusüfsen ist, befreit es durch wiederholtes Ausziehen mit Wasser und Decanthiren vom Schwefel-Arsenkalium, behandelt es noch einmal mit [300] kohlensaurem Kali und Schwefel, dann mit Wasser, um das übrige Arsen zu entziehen, löst es in Salpetersäure oder in mit Salpetersäure versetzter verdünnter Schwefelsäure, und fällt die Lösung durch kohlensaures Natron. WÖHLER (*Pogg.* 6, 227). — Auch lässt sich nach HERMBSTÄDT (*Schw.* 31, 105) das meiste Arsen entziehen durch Verpuffen des Kobaltglanzes mit 3 Th. Salpeter und Ausziehen mit heifsem Wasser. Er löst den Rest in erhitzter Salpetersäure, wobei etwas Eisenoxyd zurückbleibt, fällt das Kupfer durch Eisen, übersättigt dann mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt vom Eisenniederschlage ab, dampft ab, wobei noch viel Eisen niederfällt, filtrirt und dampft dann vollends ab und glüht.

7. Um das Kobalt aus dem schwarzen Erdkobold zu gewinnen, löst man ihn in Salzsäure, fällt durch Hydrothion das Arsen, Antimon, Blei und Kupfer, kocht das Filtrat, unter Zusatz von Salpetersäure, zur höheren Oxydation des Eisens, fällt dasselbe durch Kochen mit essigsaurem Natron, und fällt aus dem Filtrat das Kobalt durch Hydrothiongas, während das essigsaure Manganoxydul unzersetzt bleibt. Der Niederschlag ist völlig frei von Nickel, hält aber eine Spur Zink. — Auch kann man die durch Hydrothion von Arsen und Kupfer befreite Flüssigkeit durch Schwefelkalium oder Schwefelbaryum fällen, und den gewaschenen Niederschlag mit kalter verdünnter Salzsäure behandeln, welche das Schwefel-Mangan, -Zink und -Eisen löst, und fast alles Schwefelkobalt zurücklässt. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 133).

Besondere Scheidungsarten von einzelnen Metallen:

a. Vom *Nickel*. — 1. Mit Kleesäure und Ammoniak nach LAUGIERS Weise 1 (III, 287). — 2. Man übersättigt die Lösung der beiden Oxyde in überschüssiger Säure mit Ammoniak, verdünnt stark, und fügt Kali hinzu, wodurch blofs das Nickeloxydul gefällt wird; beim Abdampfen des Filtrats scheidet sich das Kobalt als Oxyd ab. PHILLIPS. — Ist das Wasser nicht durch Auskochen von Luft befreit, und befindet sich das Gemisch mit Kali nicht in verschlossenen Gefäfsen, so fällt mit dem Nickeloxydul auch Kobaltoxyd nieder. BERZELIUS. — 3. Man versetzt die salpeter- oder salz-saure Lösung der beiden Oxydule mit so viel Metaphos-

phorsäure, als zu deren Sättigung nöthig ist, fügt Ammoniak hinzu, bis zur Wiederauflösung des zuerst erzeugten Niederschlages, und bietet das Gemisch längere Zeit der Luft dar. Alles Nickelsalz scheidet sich ab, alles Kobaltsalz bleibt gelöst; beide werden durch Kochen mit kohlensaurem Natron in kohlensaure Salze verwandelt. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 56, 333; auch *Pogg.* 33, 346). — 4. Da Cyannickelkalium durch Säuren zersetzbar ist, Cyankobaltkalium nicht, so fügt man zu der, freie Säure haltenden Lösung der beiden Metalle so lange Cyankalium, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, erhitzt gelinde, um die Bildung des Anderthalb-Cyankobaltkaliums zu bewirken, fügt nach dem Erkalten verdünnte Schwefelsäure hinzu und filtrirt; das Filtrat hält reines Kobalt als Cyankobaltkalium, und wird mit Salpeter abgedampft und geglüht, dann mit Wasser ausgezogen, welches das Kobalt als Oxyd zurücklässt; auf dem Filter bleibt Anderthalb-Cyan-Kobalt-Nickel; dieses lässt sich durch ätzendes oder kohlensaures Kali in sich lösendes Cyankobaltkalium und in zurückbleibendes gewässertes oder kohlensaures Nickeloxydul zersetzen. Liebig (*Ann. Pharm.* 41, 291). — ⌈Diese Trennungsmethode ist später von Liebig selbst und Anderen als unvollkommen erkannt worden. So fand Henry (*Chem. Gaz.* 1847, 170), dass eine Lösung von Cyankobaltkalium einige Zeit mit Salzsäure gekocht, und mit Schwefelsäure fast zur Trockne verdampft, Blausäure entwickelt und auf die Weise zersetzt wird, dass Alkalien nachher einen Niederschlag von Kobaltoxyd hervorbringen; das nach dieser Methode erhaltene Nickelsalz enthält folglich immer noch Kobalt. Die folgende ebenfalls von Liebig angegebene Methode ist frei von diesen Mängeln und gibt befriedigende Resultate. — 5. Die Oxyde der beiden Metalle werden mit Blausäure und darauf mit Kali behandelt und erwärmt, bis Alles gelöst ist. (Auch reines, cyansäurefreies Cyankalium kann angewendet werden.) Die rothgelbe Lösung wird zur Entfernung der freien Blausäure zum Sieden erhitzt, wobei das Einfach-Cyankobaltkalium in Anderthalb-Cyankobaltkalium verwandelt wird und das Nickel als Cyannickelkalium gelöst bleibt. Man setzt nun fein geschlämmtes reines Quecksilberoxyd zu der noch warmen Lösung, wodurch alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyannickel gefällt wird, indem das Quecksilber seine Stelle in der Lösung einnimmt. War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds neutral, so ist sie nach dem Kochen mit diesem Oxyde alkalisch. Der Niederschlag enthält alles Nickel nebst einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd; nach dem Waschen und Glühen gibt er reines, kobaltfreies Nickeloxyd. Das Filtrat enthält alles Kobalt als Anderthalb-Cyankobaltkalium; es wird mit Essigsäure übersättigt, kochend mit Kupfervitriol gefällt und der Niederschlag von Cyankobaltkupfer (Co^2Cy^6, $3Cu,7HO$) einige Zeit mit der Flüssigkeit im Sieden erhalten, bis er seine schleimige Beschaffenheit verloren hat. Er wird darauf gewaschen, getrocknet und geglüht, dann in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, das Kupfer durch Hydrothion gefällt und die durch Kochen vom Hydrothion befreite Flüssigkeit mit Kalilauge gekocht, um das Kobaltoxydul niederzuschlagen.*) Liebig (*Ann. Pharm.* 65, 244). W.⌉ — 6. Man bindet beide Oxydule an Schwefelsäure und Kali und lässt krystallisiren. Das schwieriger lösliche schwefelsaure Nickeloxydulkali schiefst zuerst an, das schwefelsaure Kobaltoxydulkali bleibt in der Mutterlauge. Proust. Doch ist sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren nöthig, um alles Nickelsalz vom Kobaltsalz zu befreien (bis die Mutterlauge des Nickelsalzes rein grün erscheint), und alle Kobaltlösung von noch beigemischtem

---

*) ⌈Bei Anwendung dieser Methode zur quantitativen Analyse kann das Kobalt entweder auf die angegebene Weise abgeschieden und durch Reduction des Oxyduls mit Wasserstoff bestimmt werden oder der Niederschlag von Cyankupferkobalt kann mit Kalilauge behandelt werden, wodurch das Kobalt aufgelöst und das Kupfer als Kupferoxyd ausgeschieden wird; aus seiner Menge kann der Kobaltgehalt berechnet werden. Noch einfacher wird das Verfahren, wenn man die gemischten Oxyde oder die durch Wasserstoff reducirten gemengten Metalle vor der Trennung wiegt, und nur den Nickelgehalt bestimmt. W.⌉

⌈Wöhler neutralisirt die Lösung von Anderthalb-Cyankobaltkalium sorgfältig mit Salpetersäure und versetzt mit neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul. Alles Kobalt wird als weißes Cyanquecksilberkobalt gefällt, welches sich beim Glühen in Kobaltoxyd verwandelt. (*Ann. Pharm.* 70, 256). L.⌉

Nickelsalz. — [7. Eine mit Salzsäure vermischte Lösung von Chlorkobalt wird von Chlorgas vollständig in Anderthalb-Chlorkobalt verwandelt, während das Chlornickel dabei unverändert bleibt. Man leitet daher durch eine reichlich mit Salzsäure vermischte und stark verdünnte Lösung der gemengten Chlorverbindungen einen Strom Chlorgas, bis die Flüssigkeit damit völlig gesättigt und auch der leere Raum des Gefäfses mit Chlorgas angefüllt ist, setzt überschüssigen kohlensauren Baryt hinzu und lässt das Ganze 12 bis 18 Stunden unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen. Der aus Kobaltoxyd und kohlensaurem Baryt bestehende Niederschlag wird darauf abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und in heifser Salzsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure, und das Kobaltoxydul durch Kali gefällt. Die vom Kobaltoxyd und kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur Baryt und Nickel, der Baryt wird durch Schwefelsäure und das Nickel durch Kali ausgefällt. H. Rose (*Pogg.* 71, 545; *Ann. Pharm.* 64, 411). W.]

[301] b. Vom *Mangan*. — 1. Die saure Lösung, mit Ammoniak übersättigt, setzt das meiste Mangan als schwarzes Oxyd ab, doch nicht alles. — 2. Man fällt beide Oxydule aus der sauren Lösung durch Kochen mit kohlensaurem Natron, und erwärmt sie nach dem Auswaschen mit wässrigem Kali und Blausäure. Ein Theil des Mangans bleibt ungelöst; die Lösung hält alles Kobalt als Cyankobaltkalium, nebst Cyanmangankalium. Letzteres wird durch wiederholtes Abdampfen der Lösung zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser unter Abscheidung von Manganoxyd zerstört, ersteres bleibt unverändert und wird abfiltrirt. Gm. — 3. Man verfährt, wie bei der Scheidung vom Nickel (4); bei der Uebersättigung mit Cyankalium bleibt das meiste Cyanmangan ungelöst; das Filtrat wird, wie oben, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Liebig. — 4. Man versetzt die saure Lösung der beiden Oxydule mit einer zur Umwandlung in essigsaure Salze hinreichenden Menge von essigsaurem Natron, fällt das Kobalt durch Hydrothion, und wäscht das Schwefelkobalt mit Hydrothionwasser, damit es sich nicht oxydire und wieder löse; alles Mangan bleibt gelöst; doch kann das Filtrat, bei grofsem Ueberschuss der Essigsäure, noch etwas Kobalt enthalten, welches sich, nachdem durch Abdampfen der Säureüberschuss entfernt ist, noch durch Hydrothion fällen lässt. — Auch kann man die, nicht zu saure Lösung ber beiden Metalle durch Hydrothionammoniak fällen, darauf überschüssige Essigsäure zufügen, welche das Schwefelmangan wieder löst, und nach einigen Minuten das Schwefelkobalt aufs Filter bringen. Sollte das Filtrat durch Hydrothion-Ammoniak nicht fleischroth, sondern schwarz gefällt werden, so ist die Arbeit zu wiederholen. Wackenroder (*N. Br. Arch.* 16, 130). — [5. Die beiden Oxyde werden aus der gemeinschaftlichen Lösung durch Kali gefällt, gewaschen und getrocknet und darauf in einer Röhre zum Rothglühen erhitzt, während Hydrothion darüber geleitet wird, und zuletzt im Gasstrom erkalten gelassen. Die so erhaltenen Schwefelmetalle werden einige Stunden mit kaltem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser behandelt, wobei das Mangan sich löst und das Schwefelkobalt zurückbleibt. Dieselbe Methode kann zur Trennung von Mangan und Nickel angewendet werden. Ebelmen (*N. Ann. Chim. Phys.* 25, 92). W.] — [6. u. 7. Rose trennt das Kobalt von Mangan entweder wie vom Nickel durch Behandeln der Lösung mit Chlorgas und kohlensaurem Baryt, oder er verwandelt die gemengten Oxyde durch Erhitzen in einen Strom von trocknem Salzsäuregas in Chlormetalle und leitet alsdann Wasserstoffgas darüber, wodurch das Kobalt reducirt wird, während das Chlormangan unverändert bleibt und durch mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser vollständig ausgezogen werden kann. (*Ausf. Handbuch.* 2, 149). L.]

Die Reduction des Oxyds oder Oxyduls erfolgt 1. im Kohlentiegel, und zwar leichter, als die der strengflüssigen spröden Metalle und des Eisens (unter einer Decke von Glas, aus kieselsaurem Alaunerdekalk bestehend, Berthier, *Ann. Chim. Phys.* 25, 98); — 2. nach Clarke vor seinem Knallgasgebläse; — 3. in der Glühhitze durch darüber geleitetes Wasserstoffgas; — 4. durch Weifsglühen des kleesauren Kobaltoxyduls in einem Tiegel unter einer Decke von Glaspulver, welches kein schweres Metall enthält, Berzelius. — 5. Durch Glühen des kleesauren Kobalt-

oxydul-Ammoniaks im verschlossenen Tiegel vor dem Gebläse, BRUNNER (*Kastn. Arch.* 14, 176).

Eigenschaften. Spec. Gew. 7,7 BERGMAN, 8,5131 BERZELIUS, 8,485 BRUNNER, 8,5385 TASSAERT u. HAUY, 8,7 LAMPADIUS. [Bei 5 Bestimmungen schwankte das spec. Gewicht des durch Wasserstoff reducirten Kobalts zwischen 8,132 und 9,495; im Mittel 8,957. RAMMELSBERG. W.] Ziemlich hart; das nach (2) erhaltene etwas malleabel, CLARKE; (1) so malleabel wie Gusseisen, und von faserigem Bruche, BERTHIER; lässt sich unter dem Hammer etwas abplatten, geht dann auseinander und zeigt körnigen Bruch, BRUNNER. Bei Gehalt an Kohle, Arsen, Mangan u. s. w. spröde und von bald feinkörnigem, bald etwas blättrigem Gefüge. Röthlichgrau, von schwachem Metallglanz. — Nach (3) graues Pulver. — Schmilzt leichter als Eisen, schwieriger als Gold. Magnetisch. Nach WOLLASTON (*Schw.* 42, 237) verhält sich der Magnetismus des Kobalts zu dem des Eisens = 5 bis 6 : 8 bis 9; nach LAMPADIUS (*Schw.* 10, 174) der des nicht ganz reinen Kobalts zu dem des Eisens = 25 : 55. Nach FARADAY (*Pogg.* 47, 219) ist reines Kobalt nicht magnetisch, auch nicht bei einer Kälte von ungefähr — 80°.

[302] *Verbindungen des Kobalts.*

Kobalt und Sauerstoff.

A. *Kobaltoxydul.* CoO.

Sonst *Kobaltoxyd.* — *Protoxyde de Cobalt.* — *Bildung.* 1. Das zusammenhängende Kobalt oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, beim Glühen langsam erst zu Oxydul, dann zu Oxydoxydul; in heftiger Hitze verbrennt es mit rothem Feuer. Das nach (3) bei gelinder Wärme reducirte Kobalt verbrennt nach MAGNUS und W. HENRY bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; und auch das beim Glühen reducirte zieht nach HESS aus der Luft allmälig Sauerstoff an. Bei diesen Verbrennungen kann theils Oxydul, theils Oxyd entstehen. — 2. Glühendes Kobalt zersetzt den Wasserdampf in Wasserstoffgas und Kobaltoxydul. DESPRETZ, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 351). Das Kobalt zersetzt das Wasser bei Gegenwart von Salz- oder Schwefel-Säure; es zersetzt das erhitzte Vitriolöl unter Entwicklung schwefligsauren Gases, und leicht die Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas. In allen diesen Fällen erzeugt sich Kobaltoxydul, an die Säure gebunden.

Darstellung. 1. Man glüht das nach (3) reducirte pulvrige Metall im offnen Platintiegel. WINKELBLECH. — 2. Man leitet über das nicht über 350° erhitzte Kobaltoxydulhydrat Wasserstoffgas. In einer Glaskugel, im Quecksilberbade; bei höherer Temperatur würde Reduction erfolgen. WINKELBLECH. — 3. Man glüht gelinde das gewässerte oder kohlensaure Oxydul bei abgehaltener Luft. In einer damit vollgepfropften Röhre, welche in eine Spitze ausgezogen ist. WINKELBLECH. — Das Oxydul muss in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt werden, wenn es nicht an der Luft allmälig braun werden soll. WINKELBLECH.

Erhitzt man ½ Gramm Kobaltoxyd mit 2 bis 3 Gramm Kalihydrat im Silbertiegel einige Minuten bis zum anfangenden Glühen, so bleibt beim Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser das Oxydul in quadratischen Tafeln. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105). — Gewöhnlich erscheint es als ein hellgrüngraues, PROUST, oder olivengrünes, WINKELBLECH, nicht magnetisches Pulver.

Berechnung nach Rothoff.			Berthier.	Proust.
Co	29,5	78,67	78,75	84
O	8	21,33	21,25	16
CoO	37,5	100,00	100,00	100

Zersetzungen. Durch Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Kalium und Natrium in höherer Temperatur zu Metall. Bei derselben Glühhitze, bei welcher Kobaltoxydul durch überschüssiges Wasserstoffgas reducirt wird, zersetzt auch das Kobalt den überschüssigen Wasserdampf. Despretz. Auch ein Gemenge von Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas zu gleichen Maafsen reducirt das Kobalt vollständig aus seinem Oxydul, und ist daher ohne Wirkung auf metallisches Kobalt. Laurent. — Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle wird das Oxydul in der innern Löthrohrflamme leicht zu Metall reducirt, welches [303] nach dem Fortwaschen des Natrons und der Kohle als graues magnetisches Pulver erscheint. Berzelius. — Durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelkobalt und schweflige Säure; mit Hydrothion in Schwefelkobalt und Wasser.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — *Kobaltoxydulhydrat.* — Man zersetzt bei abgehaltener Luft ein Kobaltoxydulsalz durch concentrirtes Kali. Die blaue Farbe des Niederschlags geht, besonders schnell beim Kochen, durch Violett in Rosenroth über. Proust. Wirft man einen Krystall von schwefel- oder salpeter-saurem Kobaltoxydul in eine mit Kalilauge gefüllte Flasche und verschliefst dieselbe, so entsteht ein blauer Niederschlag, der schnell violett, dann rosenroth wird; tröpfelt man die Kobaltlösung in die kochende Kalilauge, so ist der Farbenübergang so rasch, dass er sich kaum wahrnehmen lässt; kocht man gewässertes kohlensaures Kobaltoxydul mit Kalilauge, so entsteht zuerst voluminoses blaues Oxydul, welches dann violett, dann zu rosenrothem Hydrat wird. Proust. Man befreie die Kalilauge und die Kobaltlösung vor dem Mischen durch Kochen von der absorbirten Luft. Winkelblech. Der Niederschlag kann nach Winkelblech an der Luft gewaschen und getrocknet werden, ohne seine Farbe zu ändern, nur dass während des Trocknens ein zarter brauner Anflug entsteht; nach Proust wird er, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, bräunlich, und zuletzt zu braunem Oxydhydrat.

Rosenrothes Pulver, Winkelblech, bräunlich rosenrothes, Proust — Verliert über 100° sein Wasser.

			Winkelblech.	Proust.
CoO	37,5	80,64	80,15 bis 80,69	80 bis 79
HO	9	19,36	19,50 „ 19,13	20 „ 21
CoO,HO	46,5	100,00	99,65 „ 99,82	100 „ 100

b. Mit Säuren zu *Kobaltoxydulsalzen.* Man erhält sie durch Auflösen des Metalls in stärkeren Säuren; durch Behandeln des Oxyduls oder kohlensauren Oxyduls mit Säuren; durch doppelte Affinität u. s. w. Auch löst sich das Oxydulhydrat und kohlensaure Oxydul in schwefel-, salz-, salpeter- oder bernstein-saurem Ammoniak, Brett, Wittstein, beim Kochen unter Ammoniakentwicklung, Demarçay. Die unlöslichen Kobaltoxydulsalze sind pfirsichblüthroth oder violett, die löslichen kermesinroth. Beim Glühen verlieren die Salze ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch nur zum Theil. Gegen kohlensaures Natron, Borax und Phosphorsalz verhalten sie sich vor dem Löthrohr, wie das Kobaltoxydul. Aus den gelösten Kobaltoxydulsalzen fällen blofs Zink und Kadmium das metallische Kobalt. Auch bei sehr langer Einwirkung fällen Zink und Kadmium das Kobalt aus der salzsauren Lösung nicht vollständig, und aus der salpetersauren gar nicht. N. Fischer (*Pogg.* 9, 266).

Hydrothion wirkt nicht auf die Lösung des Kobaltoxyduls in stärkeren Säuren, wie Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, wenn diese

nur im Geringsten vorwalten; dagegen fällt es einen Theil des Kobalts, als schwarzes gewässertes Schwefelkobalt, wenn die stärkeren Säuren völlig gesättigt sind, und das meiste oder alles aus der Lösung in schwächeren Säuren, wie Essigsäure. Verwandelt man schwefel-, salz- oder salpeter-saures Kobaltoxydul durch hinreichenden Zusatz von essigsaurem Natron in essigsaures, so wird es durch Hydrothion völlig gefällt; [304] nur, wenn die Essigsäure zu sehr vorherrschend wird, bleibt etwas Kobalt gelöst, welches, nach dem Verjagen derselben durch Einkochen, durch Hydrothion noch vollends gefällt wird. Das einmal gefällte Schwefelkobalt löst sich bei Zusatz von Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure nur sehr wenig wieder auf, und noch weniger in stark überschüssiger concentrirter Essigsäure; daher geben sehr kleine Mengen von Hydrothionalkalien in sehr sauren Kobaltlösungen einen nicht verschwindenden Niederschlag. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 129). — Hydrothionalkalien fällen aus sämmtlichen Kobaltsalzen das Kobalt vollständig als dasselbe braunschwarze gewässerte Schwefelkobalt, und lösen es, im Ueberschuss angewandt, nur höchst wenig wieder auf. Auch ätzendende Alkalien lösen den Niederschlag nicht. Die braune Färbung zeigt sich bis zu 200000facher Verdünnung. PFAFF. — Auch gewässertes Schwefelmangan fällt aus den Kobaltsalzen gewässertes Schwefelkobalt. ANTHON.

Ammoniak, im Ueberschusse zu einem Kobaltsalze gefügt, welches entweder ein Ammoniaksalz hält, oder viel freie Säure, welche durch die ersten Mengen des Ammoniaks in Ammoniaksalz übergeht, gibt ein klares rothes Gemisch, welche sich bei Luftzutritt von oben nach unten bräunt, und meistens braunes Oxydhydrat absetzt. — Hält die Kobaltlösung weder ein Ammoniaksalz, noch freie Säure, so fällt sogleich ein Theil des Oxyduls (als basisches Salz) in blauen Flocken nieder, welche bei abgehaltener Luft blau bleiben, und in der Kälte erst in einigen Stunden, schneller beim Erwärmen des Gemisches zu rothem Hydrat werden, aber sich bei Luftzutritt schnell grün färben, dann entweder braun, oder sich mit brauner Farbe lösen. — Hat man die Kobaltlösung durch Auskochen von aller Luft befreit, und hält diese nach dem Zusatz des Ammoniaks vollständig ab, so geht der blaue Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist, in der Kälte sehr langsam, eher beim Erwärmen in rothes Hydrat über; aber beim geringsten Luftzutritt färbt er sich grün. WINKELBLECH. Das Weitere s. bei salpeter- und kobalt-saurem Ammoniak (III, 320).

Aetzkali fällt aus den Kobaltoxydulsalzen bei abgehaltener Luft blaue Flocken, welche nach PROUST fein vertheiltes Oxydul, nach WINKELBLECH basisches Salz sind, und, besonders schnell beim Erhitzen, in rosenrothes Hydrat übergehen, welches beim heifsen Vermischen sich sogleich bildet. Es ist gut, die beiden Flüssigkeiten vor dem Vermischen auszukochen, um einen zuerst rein blauen, dann rein rosenrothen Niederschlag zu erhalten. WINKELBLECH. Bei Luftzutritt werden die blauen Flocken, durch Bildung von Oxydoxydulhydrat oder einem basischen Salze desselben, olivengrün, dann zum Theil schmutzig violett. — Ist dem salzsauren Kobaltoxydul viel Salmiak beigemischt, so gibt Kali, falls alle Luft durch Kochen ausgetrieben wurde, gar keinen Niederschlag; im entgegengesetzten Falle einen geringen braunen; bei weniger Salmiak erzeugt Kali einen blauen Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich, falls Salmiak unzersetzt blieb, braun, falls letzterer durch gröfsere Mengen von Kali zersetzt wurde, roth. WINKELBLECH.

Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt aus den Kobaltsalzen blass pfirsichblüthrothes kohlensaures Kobaltoxydul; [305] dieses

löst sich mit derselben Farbe leicht in überschüssigem kohlensauren Ammoniak, und nur in geringer Menge in einem grofsen Ueberschuss des concentrirten kohlensauren Kali's oder Natrons. Der Niederschlag färbt sich beim Kochen mit dem kohlensauren Kali oder Natron blau; er verschwindet nicht beim Durchleiten von Chlor, sondern geht in schwarzes Oxydhydrat über. — Durch Erwärmen mit kohlensaurem Kalk, und durch Kochen mit kolensaurem Strontian werden die Kobaltsalze nach Fuchs (*Schw.* 62, 191) und Winkelblech nicht gefällt. Nach Demarçay (*Ann. Pharm.* 11, 240) fällen kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk und kohlensaure Bittererde die Kobaltsalze zwar nicht in der Kälte, aber völlig bei einer mehr als 75° betragenden Hitze, wie auch Döbereiner (*Schw.* 63, 482) die Fällbarkeit der Kobaltsalze durch kohlensaure und, noch schneller, durch reine Bittererde schon früher erkannte. — Phosphorsaures Natron fällt blaues phosphorsaures Kobaltoxydul. — Schwefligsaures Kali (nicht Ammoniak) schlägt beim Kochen einen Theil des Oxyduls als basisch schwefligsaures Oxydul nieder. Berthier. — Gelöstes Wasserglas fällt die Kobaltsalze blau, und färbt sie noch bei einer Verdünnung blau, bei welcher Kali keine Wirkung mehr zeigt. Fuchs. — Zinnoxydulhydrat, Bleioyxdhydrat und Quecksilberoxyd fällen in der Siedhitze das salzsaure Kobaltoxydul vollständig. Demarçay.

Kleesäure trübt die Kobaltsalze erst nach einiger Zeit, und fällt allmälig fast alles Kobalt als blass rosenrothes kleesaures Oxydul; denselben Niederschlag geben kleesaure Alkalien. Bis zu 1000facher Verdünnung. Pfaff. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt einen grünen, und Anderthalb-Cyaneisenkalium einen dicken braunrothen, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. — Galläpfeltinctur fällt die Lösung in Essigsäure hellrothbraun, nicht die in stärkeren Säuren, aufser bei Zusatz von essigsaurem Kali.

c. Mit Alkalien.

d. Mit einigen Erden und schweren Metalloxyden.

B. *Kobaltoxyd-Oxydul.*

a. $Co^6O^9 = 6CoO,Co^2O^3$. — Das *Hydrat.* — Man fällt neutrales salpetersaures Kobaltoxydul durch Ammoniak, setzt die Flüssigkeit der Luft aus, bis der blaue Niederschlag grün geworden ist, und setzt diesen, in Wasser vertheilt, 4 Wochen lang der Luft aus, bis er sich völlig gelb gefärbt hat. Das so erhaltene gelbe Hydrat hält noch eine Spur Salpetersäure, welche auch durch längeres Hinstellen mit Wasser nicht zu entfernen ist. Winkelblech.

b. $Co^6O^7 = 4CoO,Co^2O^3$. — Oxydulhydrat wird an der Luft längere Zeit stark rothgeglüht; oder Kobaltoxydul wird durch Erhitzen in einer Röhre zuerst durch Wasserstoffgas bei gelindester Hitze zu Metall reducirt, dann mittelst durchgeleiteter Luft wieder verbrannt. — Zartes, sammetschwarzes Pulver. Winkelblech.

[306]

			Winkelblech, im Mittel.
6Co	177	75,96	75,82
7O	56	24,04	24,06
Co^6O^7	233	100,00	99,88

⌈Nach Rammelsberg ist das durch mäfsiges Rothglühen des Hydrates oder des kohlensauren- oder kleesauren Kobaltoxyduls erhaltene Oxyd nicht Co^6O^7, sondern Co^3O^4. Der geglühte Rückstand des Hydrates enthält 74,28 Proc. Kobalt; der des kohlensauren Kobaltoxyduls 72,69 bis 74,44; der des kleesauren Oxyduls 73,62 bis 74,33. Die Formel Co^3O^4 verlangt 73,46 Proc. Bei höherer Temperatur bildet sich Co^6O^7. (*Pogg.* 78, 93). W.⌉

⌈Nach Rose (*Pogg.* 84, 560) bildet sich bei anhaltendem Glühen von reinem zweifünftel-kohlensauren Kobaltoxydul im bedeckten Tiegel Co^4O^5 und im offenen Tiegel die Verbindung c; in den meisten Fällen, wo Kobaltoxydulhydrat oder die Verbindungen des Kobaltoxyduls mit Kohlensäure geglüht werden, bildet sich Co^6O^7. L.⌉

c. $CO^3O^4 = CoO,Co^2O^3$. — Entsteht bei gelindem oder starkem Glühen des salpeter- oder klee-sauren Oxyduls an der Luft, oder bei gelindem Glühen des Kobaltoxydhydrats, Hess, Fremy; beim Erhitzen des Oxyds zum schwachen Rothglühen, oder des Oxydhydrats nicht ganz bis zum Glühen, Winkelblech; ⌈beim anhaltenden Glühen des Kobaltoxydhydrats $4Co^2O^3,HO$ (a) und des reinen zweifünftel-kohlensauren Kobaltoxyduls im offenen Tiegel (b). Rose. L.⌉ — Gleicht der vorigen Verbindung. Liefert mit Kleesäure ein eigenthümliches Salz. Winkelblech.

			Hess.	Winkelblech, im Mittel.
3Co	88,5	73,44	73,57	73,20
4O	32	26,56	26,43	26,41
Co^3O^4	120,5	100,00	100,00	99,61

	⌈Rose. a.	Rose. b.	Fremy.
3Co	73,09	73,84	73,2
4O	26,91	26,16	26,8
	100,00	100,00	100,0 L.⌉

⌈Der Niederschlag, der durch Kali in Kobaltoxydullösungen in der Kälte gefällt wird, wird in einer Flasche mit Sauerstoff schnell braun und verwandelt sich in $Co^3O^4,7HO$. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 260 u. 294).

			Fremy.
3Co	88,5	48,4	
4O	32	17,4	16,4
7HO	63	34,2	35,8
$Co^3O^4,7HO$	183,5	100,0	

Das Kobaltoxyduloxyd löst sich in schwachen Säuren, besonders in Essigsäure und bildet wenig beständige Salze. Bei der Zersetzung der Kobalthyperoxyd-Ammoniaksalze mit Wasser werden grüne basische Salze von Co^3O^4 ausgeschieden. Fremy. L.⌉

C. *Kobaltoxyd.* Co^2O^3.

Sonst *Kobalthyperoxyd.* — *Peroxyde de Cobalt.* — 1. Man glüht sehr gelinde das salpetersaure Kobaltoxydul. Proust. Beim Schmelzen desselben scheiden sich schwarzgraue metallglänzende Theilchen aus, bis alles in eine feste, stahlgraue Masse verwandelt ist; um hieraus den Rest der Salpetersäure auszutreiben, erhitzt man sie, nach feinem Pulvern, im Porcellantiegel so lange gelinde, als sich rothe Dämpfe entwickeln; die vollständige Austreibung der Salpetersäure ist schwierig, denn diese hält sehr fest, und bei zu starker Hitze geht das Oxyd in Oxydoxydul c über. Winkelblech. — 2. Man zersetzt Chlorkobalt auf trocknem Wege durch kohlensaures Natron und wäscht aus. Hess (*Pogg.* 26, 542). — Nach frühern Angaben entsteht auch das Oxyd bei gelindem Glühen des Metalls oder Oxyduls an der Luft; nach Proust entzündet sich sogar in einem verschlossenen Tiegel erhitztes kohlensaures Oxydul beim Oeffnen; aber nach Hess und Winkelblech entsteht hierbei bloss Oxydoxydul c.

Braunschwarz. Das nach (2) erhaltene: braunes Pulver, durch den Strich mit einem harten Körper Fettglanz annehmend. Hess. — Verwandelt sich bei schwächerem Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung in Co^3O^4. Hess, Winkelblech. Nach Proust bleibt bei heftigem Glühen Oxydul; und nach Rot-

HOFF (*Schw.* 22, 329) verlieren 100 Th. Oxyd beim Glühen 9,5 bis 9,9 Sauerstoff unter Rücklassung von Oxydul. Die übrigen Zersetzungen s. bei Kobaltoxydhydrat.

Berechnung nach ROTHOFF.			WINKELBLECH (1).	PROUST.	
2Co	59	71,08	70,94	79 bis	80
3O	24	28,92	29,05	21	20
Co^2O^3	83	100,00	99,99	100	100

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Kobaltoxydhydrat.* — 1. Man sättigt Wasser, in welchem gewässertes oder kohlensaures Kobaltoxydul vertheilt ist, mit Chlorgas, wäscht und trocknet. PROUST, WINKELBLECH. Auch kann man frischgefälltes kohlensaures Oxydul mit überschüssigem wässrigen Chlorkalk kochen. BÖTTGER. — Auch Bromwasser verwandelt das Oxydul in Oxyd und sich lösendes Bromkobalt. BALARD. — 2. Man fällt salpetersaures Oxydul durch Chlorkalk, HESS; man fällt es durch Chlornatron welches mit Aetzkali versetzt ist. Ohne den Zusatz von Kali würde salpetersaures Kobaltoxyd gelöst bleiben, welches DINGLER für kobaltsaures Natron hielt, welches aber mit Kali ohne [307] Sauerstoffgasentwicklung einen Niederschlag von Oxyd gibt; um alles Chlor zu entziehen, ist der Niederschlag noch mit starker Kalilauge auszukochen, sonst entwickelt er bei der Behandlung mit Säuren noch Chlorgeruch. WINKELBLECH. — 3. Man bietet ein mit Ammoniak übersättigtes Kobaltoxydulsalz der Luft dar, bis es in eine braune Flüssigkeit verwandelt ist, und fällt diese durch Kali. WINKELBLECH. — Bringt man ein Kobaltsalz in den Strom einer aus wenigstens 100 grofsen Plattenpaaren bestehenden Säule, so setzt sich an den +Pol Kobaltoxyd. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 219). — Vor dem Sammeln des Niederschlags auf dem Filter koche man die Flüssigkeit auf, sonst setzt er sich fest ans Filter. WINKELBLECH.

Braunschwarze zusammengebackene Masse von glänzendem muschligen Bruche und dunkelbraunem Pulver.

			WINKELBLECH. (2)	WINKELBLECH. (3)	HESS. (2)
2Co	59	53,64	53,83	53,93	81,7
3O	24	21,82	21,62	21,46	
3HO	27	24,54	24,26	24,61	18,3
$Co^2O^3,3HO$	110	100,00	99,71	100,00	100,0

Das Hydrat wurde vor der Analyse von HESS und WINKELBLECH feingepulvert unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl getrocknet, von HESS 8 Tage lang; nach seiner Analyse wäre das Hydrat = $Co^2O^3,2HO$.

⌈4. Bei der Zersetzung der überoxydirten Kobaltsalze FREMY's durch Kochen mit Alkalien wird Co^2O^3,HO ausgeschieden. FREMY (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 304).

			FREMY.
2Co	59,2	64,1	65,3
3O	24	26,2	
HO	9	9,7	
Co^2O^3,HO	92,2	100,0	

5. Erhitzt man reines zweifünftel-kohlensaures Kobaltoxydul auf 200°, so erhält man ein schwarzes Pulver, welches aus $4Co^2O^3,HO$ besteht. ROSE (*Pogg.* 84, 558). ⌊⌉

Das Hydrat verliert beim Erhitzen zuerst Wasser, dann Sauerstoffgas und Wasser, und lässt Oxydoxydul c, welches den Rest des Wassers erst bei anhaltendem Rothglühen verliert. WINKELBLECH. — Es löst sich in schwefliger oder Untersalpeter-Säure unter Bildung von schwefel-

saurem oder salpetersaurem Oxydul. In Ammoniak löst es sich blofs beim Zufügen eines Zinnstückes, mit rother Farbe. In erwärmter Schwefel- oder Salpeter-Säure löst es sich als Oxydul unter Sauerstoffgasentwicklung, und in erwärmter Salzsäure unter Chlorentwicklung. PROUST. In kalter Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure löst es sich anfangs unzersetzt, aber im Lichte oder beim Erwärmen entwickelt es Sauerstoffgas oder Chlorgas, unter Bildung von Oxydulsalz. WINKELBLECH. — Trauben-, Wein- und Citron-Säure lösen das Hydrat unter vollständiger Reduction zu Oxydul; erhitzte wässrige Kleesäure bildet unter Kohlensäureentwicklung kleesaures Oxydul. — Beim Erwärmen mit der gesättigten Lösung des kleesauren Ammoniaks löst sich das noch feuchte Hydrat unter Freiwerden von Ammoniak mit grüner Farbe als kleesaures Kobaltoxydoxydul. WINKELBLECH. Wässriges Ammoniak wirkt selbst beim Erwärmen nicht zersetzend. PROUST, WINKELBLECH.

b. *Kobaltoxydsalze.* Kalte Phosphor-, Schwefel-, Salpeter- und Salz-Säure lösen das Oxydhydrat anfangs unzersetzt auf, und gehen dann in Oxydulsalze über, s. o. Ein Oxydulsalz, dem etwas Oxydsalz beigemischt ist, erscheint dunkler gefärbt. Die dauerhafteste Verbindung liefert die Essigsäure, in welcher sich das noch feuchte Hydrat langsam, aber vollständig löst. Die intens-braungelbe Lösung gibt mit Kali, kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak einen braunen [308] Niederschlag; auch mit Ammoniak, welches aber nicht alles Kobalt fällt; mit Hydrothion und Hydrothion-Ammoniak gibt es einen schwarzen; mit phosphorsaurem oder arsensaurem Alkali einen braunen; mit Einfach-Cyaneisenkalium einen dunkelrothen, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels dasselbe durch Abtreten von Cyan in Anderthalb-Cyaneisenkalium verwandelt, und in grünes Einfach-Cyaneisenkobalt übergeht. Iodnatrium färbt die Lösung rothgelb; kleesaures Alkali färbt sie nach einiger Zeit grün durch Bildung von kleesaurem Kobaltoxydoxydul. WINKELBLECH.

⌈c. Mit Ammoniak zu eigenthümlichen Salzbasen. L.⌉

D. *Kobaltsäure* ⌈oder *Kobalthyperoxyd?* L.⌉ CoO^2.

Die Beobachtungen, welche auf das Dasein dieser Verbindung schliefsen lassen, s. besonders bei schwefelsaurem Kobalthyperoxyd-Ammoniak und salpeter- und kobalt-saurem Ammoniak (III, 313 u. 320).

Kobalt und Kohlenstoff.

Kohlensaures Kobaltoxydul. — ⌈A. *Viertel.* — Man zersetzt ein Kobaltoxydulsalz in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas durch kohlensaures Natron und kocht das Ganze eine halbe Stunde. BEETZ.

	Berechnung.			BEETZ.	
4 CoO	150	72,13	72,39	72,15	72,12
1 CO^2	22	10,57	10,46	10,30	9,64
4 HO	36	17,30	17,15	17,55	18,03
4 Co,CO^2 + 4 Aq	208	100,00	100,00	100,00	99,79

B. *Drittel.* — Die Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefelsaurem Kobaltoxydul und kohlensaurem Natron werden in verdünntem Zustande (100 Th. Wasser auf 1 Th. Kobaltvitriol) kochend vermischt,

der violette Niederschlag mit heifsem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. — Nach Abzug von 2,8 Proc. Schwefelsäure als basisches Salz besteht der Niederschlag aus $3\,CoO,CO^2 + 12\,Aq$. Rose (*Pogg.* 84, 551). L.]

C. *Zweifünftel.* — Man fällt ein Kobaltoxydulsalz in der Siedhitze durch überschüssiges einfach- oder zweifach-kohlensaures Kali. — Pfirsichblüthrother Niederschlag. — Das von Winkelblech untersuchte Salz war mit einfach-kohlensaurem Kali erhalten, das von Setterberg (*Pogg.* 19, 55) unter (1) untersuchte, mit zweifach-kohlensaurem Kali unter fortwährendem Kochen; das unter (2), indem salzsaures Kobaltoxydul in die kochende Lösung des zweifach-kohlensauren Kali's nach und nach getragen wurde; das unter (3) durch Fällung in einer nicht bis zum Sieden steigenden Hitze; letzterer Niederschlag theilt warmem Wasser beim Auswaschen immer etwas Kobalt mit. — Die Zusammensetzung entspricht, bis auf den Wassergehalt, der des Zinksalzes. Beim Kochen der Kobaltsalze mit sehr überschüssigem kohlensauren Natron wird der Niederschlag blau.

[Beetz erhielt dieselbe Verbindung durch Vermischen der kalten Lösungen von Chlorkobalt und einfach-kohlensaurem Natron, Auswaschen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und Trocknen im Vacuum. Als er den Niederschlag durch Einleiten von Kohlensäure wieder aufgelöst hatte und die Lösung kochte, fiel eine Verbindung von derselben Zusammensetzung nieder. — Nach Rose enthält der beim Vermischen kalter verdünnter, oder heifser concentrirterer Lösung erhaltene Niederschlag 2,4 bis 3,5 Proc. Schwefelsäure als basisches Salz. L.]

			Winkelblech.	Setterberg. (1)	(2)	(3)
5CoO	187,5	70,10	70,11	70,06	68,76	68,91
$2CO^2$	44	16,45	16,12	16,45	18,76	19,06
4HO	36	13,45	13,51	13,49	12,48	12,03
$5CoO,2CO^2 + 4Aq$	267,5	100,00	99,74	100,00	100,00	100,00

Unauflöslich in Wasser; auflöslich in wässrigem kohlensauren Ammoniak, Kali und Natron.

[D. *Halb.* — Durch Zersetzung eines Kobaltsalzes mit zweifach-kohlensaurem Natron in der Kälte.

		Berechnung.	Beetz.		
4 CoO	150	62,78	62,57	62,67	62,45
$2\,CO^2$	44	18,40	18,77	18,60	18,80
5 HO	45	18,82	18,46	18,73	18,75
$2(2CoO,CO^2) + 5\,Aq$	239	100,00	99,80	100,00	100,00

E. *Einfach.* — a. Bei 18stündiger Einwirkung von Chlorkobalt auf kohlensauren Kalk bei 150° — oder auf mit Kohlensäure übersättigte Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron bei 140° — in einem verschlossenen Gefäfse erhielt Senarmont ein hellrothes Pulver, welches aus mikroskopischen Rhomboedern bestand und in der Kälte von starker Salz- oder Salpeter-Säure nicht angegriffen wurde. (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 129).

		Berechnung.	Senarmont.	
CoO	37,5	63	62,7	63,3
Co^2	22	37	37,3	36,7
	59,5	100	100,0	100,0

b. Man behandelt [zweifünftel?] kohlensaures Kobaltoxydul längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron oder Ammoniak; es wird schön rosenroth, pulverig und dichter, ohne krystallisch zu werden. Bei Anwendung von zweifach-kohlensaurem

Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit lebhaft roth und setzt glimmerähnliche Schuppen ab, die sich in einfach-kohlensaures Salz verwandeln. DEVILLE (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 95).

		Berechnung.	DEVILLE.
3CoO	112,5	57,2	57,6
$3CO^2$	66	33,6	33,1
2HO	18	9,2	9,3
$3(CoO,CO^2)+2$ Aq	196,5	100,0	100,0

L.7

Kobalt und Boron.

Boraxsaures Kobaltoxydul. — Durch Fällen eines Kobaltsalzes mittelst Boraxes. — Röthlichweifses, in Wasser kaum auflösliches Pulver, welches in der Hitze zu einem dunkelblauen Glase schmilzt.

Kobalt und Phosphor.

A. *Phosphor-Kobalt.* — a. *Mit sehr überschüssigem Kobalt.* — 1. Man wirft auf glühendes Kobalt Phosphorstücke. [309] — 2. Man glüht 1 Th. Kobalt mit 1 verglaster Phosphorsäure und $^1/_{16}$ Kohlenpulver. PELLETIER. — 3. Man setzt ein Gemenge von 70 Th. metallischem oder oxydirtem Kobalt, 100 Beinasche, 50 Quarzpulver und 10 Kohle 1 Stunde lang dem Gebläsefeuer aus. BERTHIER. — Nach (1 u. 2) metallglänzend, blauweifs, spröde, von nadelförmigem Gefüge, leichter schmelzbar als Kobalt, 94 Proc. Kobalt und 6 Phosphor haltend, an der Luft matt werdend und beim Erhitzen zu einem dunkelblauen Glase verbrennend. PELLETIER. — Nach (3) glänzend weifs, sehr spröde, sehr schmelzbar, nicht magnetisch, in den Höhlungen oft Nadeln zeigend. BERTHIER.

b. *Drittel.* — 1. Phosphorwasserstoffgas verwandelt erwärmtes Chlorkobalt in einen grauen Körper, nicht in starker Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich. — 2. Das drittel-phosphorsaure Kobaltoxydul, wie man es durch Fällen des salzsauren Kobaltoxyduls mit halb-phosphorsaurem Natron erhält, wird beim Glühen in einem Strom Wasserstoffgas leicht zersetzt, indem blofs Wasser fortgeht, und lässt Drittelphosphorkobalt als ein schwarzes Pulver, welches vor dem Löthrohr kein Phosphorflämmchen zeigt, und welches, schwach in Chlorgas erhitzt, unter starkem Feuer zu sich sublimirendem Chlorphosphor und zurückbleibendem Chlorkobalt verbrennt. H. ROSE (*Pogg.* 24, 332).

			H. ROSE (2).
3Co	88,5	73,81	73,47
P	31,4	26,19	26,53
Co^3P	119,9	100,00	100,00

B. *Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul.* — Wässrige unterphosphorige Säure, in der Kälte mit frischgefälltem Kobaltoxydul gesättigt, filtrirt und im Vacuum verdunstet, liefert mit Leichtigkeit rothe verwitternde Oktaeder und Cubooktaeder, mit dem Bittererdesalze isomorph. — Die Krystalle in einer Retorte geglüht, entwickeln Wasser und ein sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündendes, aber nach dem Anzünden mit starker Phosphorflamme verbrennendes Gas;

Phosphor wird nicht sublimirt. Der schwarze, wenig aufgeblähte Rückstand löst sich nicht in selbst starker Salpeter- oder Salpetersalz-Säure, und nur in feingepulvertem Zustande bei längerem Kochen mit Vitriolöl. 100 Th. desselben halten 44,36 Kobaltoxydul, also 55,64 Phosphorsäure nebst etwas schwarzer Phosphorsubstanz, sich durch Salpetersäure röthend. Hiernach wäre der Rückstand $= 3CoO,2PO^5$; wenn man aber berücksichtigt, dass sich dem Rückstande durch Verbrennung des zuerst entwickelten Phosphorwasserstoffgases in der Luft der Retorte noch etwas Phosphorsäure beimischt, so ist er, nach Abrechnung dieser Menge, vielleicht $5CoO,2PO^5$, und die Formel ist dann: $5(CoO,PO) + 10HO = 5CoO,3PO^5 + 2PH^3 + 4H$. Hiernach sind 2 At. Wasser wesentlich zum Bestehen von 1 At. Salz. — Beim Abdampfen des krystallisirten Salzes mit Salpetersäure bleiben 71,72 Proc. geglühtes einfach-phosphorsaures Kobaltoxydul. H. ROSE (*Pogg.* 12, 87).

[310]

Krystallisirt.			H. ROSE.
CoO	37,5	25,19	
PO	39,4	26,46	
8HO	72	48,35	49,35
CoO,PO + 8 Aq	148,9	100,00	

C. *Phosphorigsaures Kobaltoxydul.* — Dreifach-Chlorphosphor, in Wasser gelöst und durch Ammoniak neutralisirt, gibt mit salzsaurem Kobaltoxydul einen schön rothen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen blassroth erscheint. Die davon abfiltrirte, noch stark geröthete Flüssigkeit setzt bei längerem Kochen noch mehr ab. — Der Niederschlag, in einer Retorte erhitzt, entwickelt, unter erst violetter, dann schwarzer Färbung, viel Wasser und völlig phosphorfreies Wasserstoffgas; zuletzt erfolgt ein Erglimmen, mit welchem die Gasentwicklung völlig aufhört. H. ROSE (*Pogg.* 9, 40).

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Kobaltoxydul; drittel.* — Halbphosphorsaures Natron gibt mit Kobaltoxydulsalzen violette Flocken, welche nach dem Verhalten gegen Wasserstoffgas (s. Drittel-Phosphorkobalt, III, 300) 3 At. Oxydul auf 1 Säure enthalten müssen, H. ROSE, welche sich in überschüssiger Phosphorsäure mit dunkelrother, und in Ammoniak mit gelblicher, dann bräunlicher Farbe, und wenig in salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak lösen.

E. *Pyrophosphorsaures Kobaltoxydul.* — Der Niederschlag, welchen Kobaltsalze mit halb-pyrophosphorsaurem Natron geben, löst sich in einem Ueberschuss desselben wieder auf. STROMEYER.

[F. *Metaphosphorsaures Kobaltoxydul.* — Man setzt schwefelsaures Kobaltoxydul zu überschüssiger Phosphorsäure, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Platintiegel auf 316°; es scheidet sich ein schön rosenfarbenes Pulver aus, das in Wasser und verdünnter Säure unlöslich, in starker Schwefelsäure aber löslich ist.

			MADDRELL.
CoO	37,5	34,43	34,79
PO^5	71,4	65,57	65,21
CoO,PO^5	108,9	100,00	100,00

MADDRELL (*Ann. Pharm.* 58, 61). W.]

Kobalt und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelkobalt.* — 1. Man wirft Schwefel auf das in einer Retorte glühende Metall, wobei Feuerentwicklung und Schmel-

zung. PROUST. — 2. Man glüht die gewässerte Verbindung bei abgehaltener Luft. PROUST. — 3. Man erhitzt Kobaltoxydul mit Schwefel. PROUST. — 4. Trocknes schwefelsaures Kobaltoxydul, im Kohlentiegel weifs geglüht, lässt die Hälfte seines Gewichtes Schwefelkobalt. BERTHIER. — Nach (1) metallglänzend grau, blättrig, in Säuren unter Hydrothionentwicklung leicht löslich, PROUST; nach (4) grau, von körnigem Bruche, magnetisch. BERTHIER.

			PROUST (1).
Co	29,5	64,84	71,5
S	16	35,16	28,5
CoS	45,5	100,00	100,0

Gewässertes Einfach-Schwefelkobalt oder *Hydrothion-Kobaltoxydul.* — Man fällt essigsaures Kobaltoxydul durch Hydrothion, oder irgend ein Kobaltoxydulsalz durch Hydrothion-Alkali, oder bringt das Oxydul-Hydrat oder kohlensaure Oxydul mit Hydrothionwasser zusammen. PROUST. — Schwarzes Pulver. — Verwandelt sich beim Erhitzen unter Entwicklung [311] von viel Wasser und von schwefliger Säure [?] in trocknes Schwefelkobalt. PROUST. Oxydirt sich, in feuchtem Zustande der Luft dargeboten, langsam zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Löst sich in concentrirteren Mineralsäuren unter Hydrothionentwicklung, sehr wenig in kalten verdünnten, fast gar nicht in verdünnter Essigsäure. WACKENRODER. Löst sich, noch feucht, in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER. Fällt aus schwefelsaurem Kadmiumoxyd, essigsaurem Bleioxyd, salzsaurem Eisenoxyd, salpetersaurem Nickeloxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd Schwefelmetall. ANTHON.

B. *Kobaltoxydul-Schwefelkobalt.* — Man leitet über glühendes schwefelsaures Kobaltoxydul Wasserstoffgas; die Zersetzung erfolgt schnell, unter Bildung von schwefliger Säure und Wasser, und es bleiben von 100 Th. trocknem Kobaltsalz 53,62 eines dunkelgrauen, zusammengebackenen Pulvers. Dieses enthält 1. At. Kobaltoxydul auf 1 At. Einfach-Schwefelkobalt; verbrennt beim Glühen zu schwefliger Säure und Kobaltoxyd; theilt kalter Salzsäure blofs das schon vorhandene Oxydul mit, während in der Hitze auch Hydrothion entwickelt wird. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 64). Sollte hierher nicht auch das nach der Weise (4) von BERTHIER dargestellte Einfach-Schwefelkobalt gehören?

⌈C. *Vierdrittel-Schwefelkobalt.* — Findet sich als Kobaltkies. — Bildet sich bei der Zersetzung von Chlorkobaltlösung mit Mehrfach-Schwefelkalium bei 160° in verschlossenen Gefäfsen. SENARMONT (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 129). L.⌉

Der Kobaltkies zeigt regelmäfsige Oktaeder von 4,9 bis 5,0 spec. Gew., härter als Apatit, zwischen zinnweifs und lichtstahlgrau, von schwarzgrauem Pulver. — ⌈Der Kobaltkies wurde früher für Anderthalb-Schwefelkobalt gehalten; FRANKENHEIM gab ihm die Formel CoS + 2(Co,Fe),3S, wodurch sich auch die Isomorphie mit der Spinellgruppe (I. 84. 1. e.) erklärt. — Das künstliche Vierdrittel-Schwefelkobalt ist ein schwarzgraues, an der Luft unveränderliches Pulver. SENARMONT. L.⌉ — Das natürliche verbreitet vor dem Löthrohr schweflige Säure, und schmilzt in der innern Flamme zu einer grauen, innen speisgelben, magnetischen Kugel.

Nach dem Rösten färbt es Borax und Phosphorsalz blau. Es löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel.

	Berechnung.		WERNEKINK. Müsen.
3Co	88,5	57,91	53,35
4S	64	42,09	42,25
Fe	.	. .	2,30
Cu	.	. .	0,97
	152,5	100,00	98,87

Vergl. unten *Kobaltnickelkies.*

D. *Anderthalb-Schwefelkobalt.* — 1. Man glüht stark Kobalt-Oxydul oder -Oxyd mit Schwefel und Kali, und wäscht mit Wasser aus. BERZELIUS, FELLENBERG. — 2. Man erhitzt Kobaltoxyd in Hydrothiongas nicht ganz bis zum Glühen. BERZELIUS. — 3. Man leitet über glühendes Kobaltoxydul-Schwefelkobalt Hydrothiongas. 100 Th. liefern 117 Th. ARFVEDSON.

Das Schwefelkobalt (1) ist graphitähnlich, krystallisch, BERZELIUS, FELLENBERG (*Pogg.* 50, 73); (2) ist dunkelgrau, BERZELIUS. — Das Schwefelkobalt [Einfach- oder Anderthalb-?] zersetzt in der Glühhitze den Wasserdampf noch weniger, als das Schwefelnickel. REGNAULT. Anderthalb-Schwefelkobalt (1), in einem Strom von Chlorgas erhitzt, zersetzt sich in Chlorschwefel und in 122,9 Proc. zurückbleibendes Chlorkobalt. FELLENBERG. In der Kälte wirkt das Chlor nicht ein, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540).

[312]

			FELLENBERG. (1)
2Co	59	55,14	55,45
3S	48	44,86	44,55
	107	100,00	100,00

E. *Zweifach-Schwefelkobalt.* — 1. Man bereitet durch rasches Glühen von frischgefälltem kohlensauren Kobaltoxydul in einem Tiegel Kobaltoxydul, mengt dieses mit der dreifachen Schwefelmenge, und erhitzt es in einer Glasretorte langsam nicht ganz bis zum Glühen. Ist die Masse nicht ganz schwarz, so mengt und erhitzt man sie nochmals mit Shwefel. — 2. Man leitet weit unter der Glühhitze Hydrothiongas über Kobaltoxyd und kocht die schwarzgraue Masse mit Salzsäure aus. [Ist die schwarzgraue Masse Anderthalb-Schwefelkobalt, oder ein Gemenge von Einfach- und Zweifach-Schwefelkobalt?] — Schwarzes, glanzloses Pulver. — Entwickelt in der Glühhitze Schwefel, graues Schwefelkobalt lassend. Wird von den Alkalien und Säuren nicht angegriffen, die Salpetersäure und Salpetersalzsäure ausgenommen. Das nach (2) erzeugte, im gewaschenen feuchten Zustande der Luft dargeboten, verwandelt sich theilweise in Schwefelsäure und schwefelsaures Kobaltoxydul. SETTERBERG (*Pogg.* 7, 40).

			SETTERBERG.
Co	29,5	47,97	47,85
2S	32	52,03	52,15
CoS^2	61,5	100,00	100,00

F. *Unterschwefligsaures Kobaltoxydul.* — Man fällt schwefelsaures Kobaltoxydul durch unterschwefligsauren Strontian, und ver-

dunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Es bläut sich zuletzt, trübt sich durch Schwefelabsatz, und liefert eine dunkelrothe Krystallmasse, welche sich dem entsprechenden Nickelsalze ähnlich verhält. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
CoO	37,5	26,88	26,86
S^2O^2	48	34,41	34,50
6HO	54	38,71	38,64
CoO,S^2O^2+6Aq	139,5	100,00	100,00

G. *Schwefligsaures Kobaltoxydul.* — Beim Kochen eines Kobaltoxydulsalzes mit schwefligsaurem Kali fällt ein Theil des Kobalts als basisch-schwefligsaures Oxydul nieder, welches beim Auswaschen noch basischer wird. BERTHIER.

[Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich sehr leicht in wässriger schwefliger Säure; die Lösung gibt mit Weingeist einen schönen rothen flockigen Niederschlag, der wahrscheinlich aus schwefligsaurem Kobaltoxydul mit 1 At. Wasser besteht. — Leitet man schweflige Säure durch Wasser, worin Kobaltoxydulhydrat suspendirt ist, so erhält man körnige Krystalle, welche 5 At. Wasser enthalten.

			MUSPRATT.
CoO	37,5	32,71	30,98
SO^2	32,0	28,03	27,91
5HO	45,0	39,26	41,11
CoO,SO^2+5Aq	114,5	100,00	100,00

MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 30, 282). W.]

H. *Unterschwefelsaures Kobaltoxydul.* — Man fällt schwefelsaures Kobaltoxydul durch die angemessene Menge von unterschwefelsaurem Baryt, und dampft das Filtrat bei gelinder Wärme ab. Undeutlich krystallisirte, rosenrothe Masse, welche beim Glühen 47,74 Proc. schwefelsaures Kobaltoxydul lässt. Sehr leicht in Wasser löslich, nicht zerfliefsend. HEEREN.

[313]

	Krystallisirt.		HEEREN.
CoO	37,5	22,93	23,08
S^2O^5	72	44,04	44,38
6HO	54	33,03	32,54
CoO,S^2O^5+6Aq	163,5	100,00	100,00

I. *Schwefelsaures Kobaltoxydul.*— a. *Basisch.* — Man fällt b durch eine unzulängliche Menge von Alkali. Fleischrother, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich als *Kobaltvitriol.* — Wird erhalten durch Auflösung des Metalls, Oxyduls oder kohlensauren Oxyduls in verdünnter Schwefelsäure. — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser schwierig in luftbeständigen, kermesinrothen, schief rhombischen Säulen, von der Form des Eisenvitriols. MITSCHERLICH, BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 120). *Fig.* 111; i : u oder u^1 = 99° 45′; u : u^1 = 82° 20′; i : α = 152° 45′; i : β = 124°; i : d = 135° 55′; i : f = 118° 53′. BROOKE. Die Krystalle schmecken schwach stechend, wenig bitter und metallisch, und werden in der Hitze, ohne zu schmelzen, unter Verlust von Wasser undurchsichtig und rosenroth, ohne selbst in der Glühhitze die Säure zu verlieren. PROUST. Sie lösen sich in 24 Th. kaltem Wasser, nicht in Wein-

geist. Eisessig fällt das Salz aus der wässrigen Lösung vollständig, so dass keine Spur Kobalt in der Flüssigkeit bleibt. PERSOZ. — Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge werden bei jedesmaligem Erwärmen roth. PROUST.

	Trocken.		ROTHOFF.	Krystallisirt.			BUCHHOLZ.	MITSCHERLICH.	PROUST.
CoO	37,5	48,39	47,89	CoO	37,5	26,69	30	57,3	58
SO^3	40	51,61	52,11	SO^3	40	28,47	26		
				7HO	63	44,84	44	42,7	42
CoO,SO^3	77,5	100,00	100,00	+7Aq	140,5	100,00	100	100,0	100

Befreit man den *natürlichen Kobaltvitriol* von Bieber durch Lösen in Wasser und Filtriren vom beigemengten arsensauren Manganoxydul, welches lange nicht 1 Proc. beträgt, so zeigen die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle nach WINKELBLECH folgende Zusammensetzung:

			WINKELBLECH.
1MgO	20	3,67	3,87
3CoO	112,5	20,66	19,91
$4SO^3$	160	29,39	29,05
28HO	252	46,28	46,83
	544,5	100,00	99,66

K. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkobalt.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium erzeugt mit Kobaltsalzen ein bei durchfallendem Lichte tief olivengrünes, bei auffallendem schwarzes Gemisch, welches nach 24 Stunden schwarze Flocken absetzt, wobei die Flüssigkeit dunkelbraun bleibt. BERZELIUS.

Kobalt und Selen.

A. *Selen-Kobalt.* — Das erhitzte Kobalt vereinigt sich mit dem Selen unter Feuerentwicklung zu einer grauen, metallglänzenden [314] Masse, von blättrigem Gefüge, in der Rothglühhitze schmelzbar. BERZELIUS.

B. *Selenigsaures Kobaltoxydul.* — a. *Einfach.* — Rosenrothes, nicht in Wasser lösliches Pulver. — b. *Zweifach.* — Bleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als ein durchsichtiger, purpurrother Firniss. BERZELIUS.

C. *Selensaures Kobaltoxydul.* — Hat die Krystallform des schwefelsauren Kobaltoxyduls. MITSCHERLICH.

Kobalt und Iod.

A. *Iod-Kobalt.* — CoJ. — Gepulvertes Kobalt vereinigt sich mit Iod beim Erhitzen in einer Glasröhre zu einer graugrünen, nicht metallglänzenden, in der Hitze schmelzenden, aber sich nicht sublimirenden Masse. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 7, 354). — Durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhält man eine dunkelgrüne zerfliefsliche Masse. ERDMANN, RAMMELSBERG.

Wässriges Iodkobalt oder *Hydriod-Kobaltoxydul.* — 1. Durch Wasserstoffgas reducirtes Kobalt erhitzt sich mit Iod und Wasser bis zum Kochen, und gibt eine rothe Lösung. — 2. Das trockne Iodkobalt gibt mit wenig Wasser eine grüne, ERDMANN, eine braune, RAMMELSBERG

mit mehr Wasser eine rothe Lösung. — Das Iodkobalt ist in Weingeist löslich. Erdmann.

B. *Kobaltoxydul-Iodkobalt?* CoO,CoJ. — Ammoniak gibt mit verdünntem Iodkobalt, unter brauner Färbung der Flüssigkeit einen blauen Niederschlag, welcher sich beim Waschen und Trocknen durch Oxydation grün färbt. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 155).

C. *Iodsaures Kobaltoxydul.* — Die Lösung des frischgefällten kohlensauren Kobaltoxyduls in wässriger Iodsäure liefert beim Erkalten, so wie beim Abdampfen der Mutterlauge, violettrothe Krystallrinden, welche bei 200° 5,5 Proc. Wasser verlieren, dann beim Glühen in einer Retorte in Ioddampf, Sauerstoffgas und in schwarzes Kobaltoxydoxydul, Co^3O^4, welches noch die Krystallform des Salzes besitzt, zerfallen. Sie lösen sich in 148 Th. Wasser von 15°, in 90 kochendem. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 561).

Trocken.			Rammelsberg.	Krystallisirt.			Rammelsberg.
CoO	37,5	18,43	18,35	CoO	37,5	17,65	
JO^5	166	81,57	81,65	JO^5	166	78,12	
				HO	9	4,23	5,5
CoO,JO^5	203,5	100,00	100,00	+Aq	212,5	100,00	

Kobalt und Brom.

A. *Brom-Kobalt.* — 1. Das Kobalt nimmt bei dunkelm Glühen den Bromdampf auf, eine grüne Verbindung bildend, welche in starker Rothglühhitze unter einiger Zersetzung schmilzt. Berthemot (*Ann. Chim. Phys.* 44, 391). — 2. Die wasserhaltenden [315] Krystalle lassen beim Erhitzen einen blaugrünen Rückstand. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 244).

			Berthemot.
Co	29,5	27,34	27,43
Br	78,4	72,66	72,57
CoBr	107,9	100,00	100,00

Gewässertes Bromkobalt oder *Hydrobrom-Kobaltoxyul.* — Das Bromkobalt zerfliefst schnell an der Luft zu einer rothen Flüssigkeit; dieselbe erhält man durch Erhitzen von Kobalt mit Brom und Wasser. Beim Abdampfen wird sie violettroth, und lässt dann die grüne trockne Verbindung. Ammoniak gibt mit der Lösung einen, sich im Ueberschuss des Ammoniaks lösenden Niederschlag. Berthemot. Beim Verdunsten der Lösung über Vitriolöl erhält man rothe Krystalle, die dann bald verwittern, aber an der Luft zerfliefsen. Rammelsberg.

B. *Bromsaures Kobaltoxydul.* — Durch Fällen des schwefelsauren Kobaltoxyduls mit bromsaurem Baryt, und Verdunsten des Filtrats über Vitriolöl erhält man durchsichtige, hyacinthrothe regelmäfsige Oktaeder. Also isomorph mit bromsaurer Bittererde, Zinkoxyd und Nickeloxydul. Die Krystalle zerfallen beim Erhitzen in Bromdampf, Sauerstoffgas und Kobaltoxyd; sie lösen sich in 2,2 Th. kaltem Wasser; die Lösung lässt bei gelindem Erwärmen, unter Entweichen von Bromdampf, Kobaltoxyd fallen. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 71).

Trocken.			Krystallisirt.			Rammelsberg.
CoO	37,5	24,06	CoO	37,5	17,86	18,09
BrO^5	118,4	75,94	BrO^5	118,4	56,41	
			6HO	54	25,73	
CoO,BrO^5	155,9	100,00	+6Aq	209,9	100,00	

Kobalt und Chlor.

A. *Chlor-Kobalt.* — 1. Erwärmtes Kobaltpulver entzündet sich im Chlorgase. H. DAVY. Feinvertheiltes Kobalt erzeugt in einem Strom von Chlorgas unter Feuerentwicklung blaue Krystallschuppen. H. ROSE (*Pogg.* 24, 157). — Auch durch Erhitzen von Schwefelkobalt in einen Strom Chlorgas erhält man Chlorkobalt. FELLENBERG. — 2. Man dampft das wässrige Chlorkobalt zur Trockne ab, bis die rothe Farbe in die grünblaue übergegangen ist. — Das so erhaltene Chlorkobalt ist eine blaue lockere Masse, die sich nicht beim Erkalten, blofs an der Luft durch Wasseranziehung röthet. Glüht man dasselbe stark in einer Retorte, PROUST, BUCHOLZ, oder in einer Röhre, durch welche Chlor streicht, FELLENBERG, so sublimirt es sich nach vorhergegangener Schmelzung, PROUST, ohne Schmelzung, FELLENBERG, in zarten lockeren, leinblüthfarbenen, PROUST, blauen, BUCHOLZ, blaugrünen, FELLENBERG, schlüpfrig anzufühlenden Krystallflittern. — Das Chlorkobalt zerfällt beim Zusammenschmelzen mit Phosphor in Chlorphosphor und Phosphorkobalt. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). Es wird so leicht, wie Einfach-Chlorkupfer, [316] durch Phosphorwasserstoffgas zersetzt. H. ROSE. Es entwickelt schon mit kaltem Vitriolöl salzsaures und Chlor-[?]Gas, unter Bildung von schwefelsaurem Kobaltoxydul. A. VOGEL. Mit wässriger unterchloriger Säure entwickelt es Chlorgas unter Fällung von Kobaltoxydhydrat. BALARD.

Co	29,5	45,45
Cl	35,4	54,55
CoCl	64,9	100,00

Gewässertes und *wässriges Chlorkobalt* oder *salzsaures Kobaltoxydul.* — Das Chlorkobalt, auch das sublimirte, färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Wasser rosenroth und löst sich dann leicht in Wasser; war aber das sublimirte nicht zuvor der Luft hinreichend lange dargeboten, so braucht es 12 und mehr Stunden zur völligen Lösung. PROUST, BUCHOLZ, FELLENBERG. — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen des reinen, gewässerten oder kohlensauren Oxyduls in Salzsäure, oder des Metalls in Salzsäure oder Salpetersalzsäure. — Die rothe Lösung liefert beim Abdampfen und Erkälten Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 101, jedoch ohne b, c und die darunter befindliche Fläche. i : u oder u¹ = 109° 31′; i : t = 122° 20′; i : f nach hinten = 106° 20′; t : f = 131° 20′; u : u¹ = 77° 20′; u : t = 128° 40′. Leicht spaltbar nach i, minder leicht nach u. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 364). Die Krystalle sind kermesinroth und zerfliefsen nicht an der Luft. Nach PROUST, der sie vielleicht aus einer sehr sauren Flüssigkeit erhielt, sind sie blau, und röthen sich erst an der Luft durch Aufnahme von Wasser.

Die kermesinrothe Lösung des trocknen Chlorkobalts oder der Krystalle in Wasser färbt sich mit concentrirter Salzsäure oder mit Vitriolöl blau, um so eher, je höher die Temperatur; Wasserzusatz, zum Theil auch Abkühlung stellt die rothe Farbe wieder her. So bläut sich auch die verdünntere Lösung, wenn sie freie Säure hält, beim Abdampfen in der Wärme oder im Vacuum über Vitriolöl. A. VOGEL. Eben so bläuen sich mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge bei jedesmaligem Erwärmen, und werden wieder blassroth beim Aussetzen an die Luft, ohne Zweifel durch Wiederaufnahme von Wasser. Hält die Kobaltlösung kleine Mengen von Eisenoxyd oder gröfsere von Nickeloxydul, so tritt statt der blauen Färbung eine blaugrüne oder grüne ein. Hierher gehört die von WAITZ entdeckte *sym-*

pathetische Tinte Hellots, auch durch Auflösen von Zaffra in Salzsäure, oder Vermischen des salpetersauren Kobaltoxyduls mit Salmiak oder Kochsalz darzustellen. — Da das trockne Chlorkobalt blau ist, so scheint die blaue Färbung auf der Bildung desselben zu beruhen; die Wärme verflüchtigt das Wasser, die concentrirten Säuren entziehen es. Nimmt man wasserstoffsaure Salze an, so geht hierbei das rothe salzsaure Kobaltoxydul in das blaue Chlorkobalt über; nimmt man sie nicht an, so ist die Erklärung etwa, dass die Lösung von Chlorkobalt-Hydrat in wässrigen Flüssigkeiten roth ist, die von trocknem Chlorkobalt blau.

Das Kobalt lässt sich durch Behandeln mit überschüssigem Chlor nicht in Anderthalb-Chlorkobalt verwandeln; aber kalte Salzsäure löst das Kobaltoxydhydrat anfangs als solches auf. Winkelblech.

⌈B. *Chlorsaures Kobaltoxydul.* — CoO,ClO^5+6Aq. — Krystallisirt in Cubooktaedern. Wird beim Glühen in Chlor, Sauerstoff, Kobaltoxyd und Chlorkobalt zersetzt. Wächter (*Ann. Pharm.* 52, 233). W.⌉

[317] Kobalt und Fluor.

A. *Fluor-Kobalt* und *flusssaures Kobaltoxydul.* — Die Lösung des kohlensauren Kobaltoxyduls in überschüssiger wässriger Flusssäure setzt beim Verdunsten, im Verhältniss, als die freie Säure entweicht, eine rosenrothe Krystallrinde ab. Gay-Lussac u. Thenard, Berzelius. Die Krystallrinde ist $= CoF,2HO$; sie löst sich unzersetzt in Flusssäure haltendem Wasser, auch in kleinen Mengen von reinem kalten Wasser, zu einer gesättigten Lösung, welche beim Verdunsten wieder Krystalle liefert; aber beim Kochen mit gröfseren Wassermengen zerfällt die Krystallrinde in sich lösendes saures Salz, und in die Verbindung B. — Das Fluorkobalt ist mit Fluorkalimetallen zu schwer löslichen, wenig gefärbten Salzen verbindbar. Berzelius.

B. *Kobaltoxydul-Fluorkobalt.* — $2(CoO,CoF) + HO$. — Entsteht beim Kochen des Fluorkobalts mit Wasser, oder bei der Digestion von wässriger Flusssäure mit überschüssigem kohlensauren Kobaltoxydul als ein blassrothes Pulver. Berzelius (*Pogg.* 1, 26).

Kobalt und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Kobaltoxydul.* — a. *Sechstel.* — Der blaue Niederschlag, welchen überschüssiges Ammoniak mit ausgekochtem einfach-salpetersauren Kobaltoxydul bei völlig abgehaltener Luft erzeugt. — Beim geringsten Luftzutritt wird der Niederschlag schnell grasgrün, und löst sich allmälig wieder in der Flüssigkeit; jedoch der ungelöst gebliebene Theil, bei möglichst abgehaltener Luft durch wiederholtes Schütteln mit ausgekochtem Wasser gewaschen, und schnell zwischen Fliefspapier ausgepresst, trocknet zu einem grasgrünen Pulver aus. Dieses entwickelt beim Erwärmen Wasser unter dunklerer Färbung; es lässt beim Auflösen in kalter Salpeter- oder Essig-Säure braune, sich erst beim Erwärmen lösende Flocken; es bräunt sich mit kochendem Kali, welches Salpetersäure entzieht, aber kein Ammoniak entwickelt; es wird durch wässrige Kleesäure in blassrothes kleesaures Oxydul verwandelt, doch zeigt die grünliche Färbung der Lösung die Bildung von wenig kleesaurem Oxydoxydul an. Im frischen Zustande unter Wasser der Luft ausgesetzt, verwandelt sich der grüne Niederschlag allmälig in gelbes Kobaltoxydoxydulhydrat (III, 295), während das Wasser sich durch Aufnahme von einfach-salpetersaurem Kobaltoxydul röthet. Winkelblech.

Grüner Niederschlag.			Winkelblech.
6CoO	225	69,44	69,30
NO^5	54	16,67	16,54
5HO	45	13,89	14,16
$6CoO,NO^5 + 5Aq$	324	100,00	100,00

Der blaue Niederschlag ist als das reine sechstel-saure Salz zu betrachten; der grüne hält eine kleine Menge gelbes Kobaltoxydoxydulhydrat beigemengt, doch ergibt sich aus der Menge von Kohlensäure, welche er beim Erwärmen mit Kleesäure und etwas Wasser entwickelt, dass er nur 0,502 Proc. Sauerstoff mehr enthält, als er enthalten müsste, wenn blofs Oxydul in ihm vorhanden wäre. Winkelblech.

b. *Einfach.* — Man löst das Metall, Oxydul, Oxydulhydrat oder kohlensaure Oxydul in verdünnter Salpetersäure. [318] — Aus der kermesinrothen Lösung schiefsen beim Verdunsten rothe Säulen an. Sie zerfliefsen an feuchter Luft. Sie halten 6 At. Wasser. Millon (*Compt. rend.* 14, 905). Sie schmelzen noch unter 100°, verlieren bei stärkerem Erhitzen Wasser, zu einer violettrothen Flüssigkeit schmelzend, die dann dicklich und grün wird, dann unter lebhaftem Aufwallen und Entwicklung salpetriger Dämpfe in schwarzes Kobaltoxyd übergeht. — Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge färben sich bei jedesmaligem Erwärmen pfirsichblüthroth. Proust.

Trocken.			Krystallisirt.		
CoO	37,5	40,98	CoO	37,5	25,78
NO^5	54	59,02	NO^5	54	37,11
			6HO	54	37,11
CoO,NO^5	91,5	100,00	+ 6Aq	145,5	100,00

Das Kobaltoxydul löst sich nicht und ändert sich nicht in kaltem oder warmem wässrigen *Ammoniak;* nur bei Zusatz eines Ammoniaksalzes und Zutritt von Luft erfolgt Lösung, mit brauner Farbe. Winkelblech.

⸢B. *Kobaltoxyd-Ammoniak.* — Wenn mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösungen der Kobaltoxydulsalze mit der Luft oder reinem Sauerstoff in Berührung stehen, so vermittelt die Gegenwart des Ammoniaks eine höhere Oxydation des Kobaltoxyduls, und es entstehen Verbindungen, welche nach Fremy als Salze angesehen werden können, deren Basis aus höheren Oxydationsstufen des Kobalts und Ammoniak zusammengesetzt ist. Ihre wässrigen Lösungen werden durch Alkalien in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen wird dadurch Ammoniak und Kobaltoxyd ausgeschieden. — Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 262) hat 4 Reihen solcher Verbindungen kennen gelernt, die er im Allgemeinen *überoxydirte Ammoniakobalt-Salze* nennt. a. $4NH^3,Co^2O^3$ (*Fuskobaltiak*, Fremy) ist in den braunen Lösungen enthalten, welche entstehen, wenn eine ammoniakalische Kobaltoxydullösung längere Zeit mit Sauerstoff oder der Luft in Berührung ist, und bilden sich aufserdem bei der Zersetzung der Salze von C durch Wasser, indem der anfangs gebildete grüne Niederschlag sich in dem zugleich entstandenen Ammoniak unter Einwirkung der Luft mit brauner Farbe löst. Bildet unkrystallisirbare Salze, die beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien, Ammoniak entwickeln und Kobaltoxydhydrat fallen lassen. Schwefel- und Salpetersäure geben gelbe Niederschläge, die durch Kochen rosenroth werden, Zweifach-Chlorplatin einen gelbbraunen Niederschlag. Fremy. —

b. $5NH^3,Co^2O^3$ (*Roseokobaltiak*, Fremy) ist in den rothen Lösungen enthalten, welche sich beim längeren Stehen von Kobaltoxydul-Ammoniaklösungen an der Luft bilden, und entsteht ferner beim Kochen der Salze von C mit Ammoniaksalzen. Durch Behandlung des schwefelsauren Salzes mit Baryt erhält man eine alkalische Flüssigkeit, welche nach Fremy die freie Base enthalten soll. Bildet mit Säuren rothe, leicht krystallisirbare Salze, die beim Kochen mit Wasser oder Alkalien Ammoniak entwickeln und Kobaltoxydhydrat fallen lassen. Die wässrige Lösung gibt mit Zweifach-Chlorplatin einen gelben krystallischen Niederschlag. — Ein Salz aus dieser Reihe ist schon längere Zeit durch Rammelsberg bekannt. (s. unten E.) — c. $6NH^3,Co^2O^3$. (*Luteokobaltiak*, Fremy.) Wenn man sehr verdünnte Lösungen von Kobaltoxydulsalzen lange Zeit an der Luft stehen lässt, so erhält man gelbe Krystalle, welche diese Base enthalten. Sie bilden sich ferner beim Behandeln der Salze von C mit wenig Wasser, oder der Salze von a mit verdünnten Säuren, oder beim Kochen der Salze b mit Ammoniak. Sie sind gelb und leicht krystallisirbar; in Wasser ohne Zersetzung löslich. Beim Kochen mit Kali entweicht Ammoniak, und Kobaltoxydhydrat scheidet sich aus. Zweifach-Chlorplatin gibt einen gelben krystallischen Niederschlag. Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Baryt erhält man eine alkalische Flüssigkeit von schön gelber Farbe, welche nach Fremy die freie Base enthalten soll; beim Erwärmen wird sie unter Ammoniakentwicklung zersetzt. — (Das oxalsaure Salz dieser Reihe ist schon früher von Gm. untersucht und IV. 860 beschrieben). — [Anstatt diese Salze für Verbindungen der Säuren mit den 3 von Fremy angenommenen Basen zu halten, welche den Reiset'schen Platinbasen NH^3,PtO und $2NH^3,PtO$ ungefähr entsprechen, kann man ihnen auch andere Formeln geben, indem man sie als Verbindungen von Co^2O^3 mit mehr oder weniger Atomgewichten Ammoniak betrachtet, welche sich theils mit Ammoniak-, theils mit Ammon-Salzen verbunden haben.' (Im letzteren Falle würden sie sich dem Salze an die Seite stellen, welches nach Rammelsberg $3NH^3,Co^2O^3 + 2(NH^3,S^2O^5)$ ist.) So würde z. B. das schwefelsaure Fuskobaltiak $4NH^3,Co^2O^3,2SO^3 + 4Aq$ Fremy's $= 2NH^3,Co^2O^3 + 2(NH^3,HO,SO^3) + 2Aq$ und das entsprechende salzsaure Salz $= 2NH^3,Co^2O^3 + 2(NH^3,HCl)$ sein, während Fremy dem letzteren die Formel $4NH^3,Co^2Cl^2O + 3Aq$ gibt. In andern Fällen aber ist es nicht zulässig, die Formeln Fremy's auf ähnliche Weise umzuschreiben. Wollte man z. B. das schwefelsaure Roseokobaltiak $5NH^3,Co^2O^3,3SO^3 + 3Aq$ als $2NH^3,Co^2O^3 + 3(NH^3,HO,SO^3)$ betrachten, so müsste das entsprechende salzsaure Salz $3(NH^3HCl)$ enthalten; dieses ist aber nach den übereinstimmenden Untersuchungen Fremy's und Rogojski's $5NH^3,Co^2Cl^3$, welches nach Fremy mit schwefelsaurem Silberoxyd neben Chlorsilber wirklich ein schwefelsaures Salz von der oben angegebenen Zusammensetzung gibt.]

C. *Kobalthyperoxyd-Ammoniak* oder *kobaltsaures Ammoniak?* — *Oxydkobaltiak*, Fremy. $5NH^3,2Co^2O^2$. — Die concentrirten Lösungen der Kobaltoxydul-Ammoniaksalze, die durch Berührung mit der Luft oder Sauerstoffgas braun geworden sind, bedecken sich zuweilen mit olivenbraunen Krystallen, welche Verbindungen von $5NH^3,2CoO^2$ mit Säuren sind. Sie sind in wässrigem Ammoniak wenig löslich und zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich mit kaltem, und rascher mit kochendem Wasser unter Aufbrausen zersetzen, indem sich reines Sauerstoffgas entwickelt. Zugleich wird die Flüssigkeit von Ammoniak stark alkalisch und ein grünes basisches Oxyduloxydsalz fällt nieder, das sich in Berührung mit der Luft allmälig in der ammoniakalischen Flüssigkeit mit brauner Farbe wieder auflöst. Fremy. Das salpetersaure Salz dieser Reihe ist zuerst von Gmelin beschrieben. (unten V.) L.]

D. *Kohlensaures Kobaltoxydul-Ammoniak.* — Durch Auflösen

des kohlensauren Oxyduls in wässrigem kohlensauren Ammoniak; oder des kohlensauren Oxyduls in reinem Ammoniak, wobei Oxydul abgeschieden wird, PROUST; oder des Oxydulhydrats in kohlensaurem Ammoniak, wobei Ammoniak frei werden möchte. — Kermesinrothe Flüssigkeit, die durch Wasser nicht getrübt wird, so wie das Ammoniak nur etwas vorwaltet. PROUST. Setzt an der Luft kleine Krystalle von kohlensaurem Kobaltoxydul ab.

Die rosenrothe Lösung des *metaphosphorsauren Kobaltoxyduls* in *Ammoniak* setzt an der Luft, selbst beim Abdampfen bis zur Syrupdicke, nichts ab. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 333).

E. *Unterschwefelsaures* und *Kobaltoxyd-Ammoniak*. — Die concentrirte Lösung des unterschwefelsauren Kobaltoxyduls, mit Ammoniak gemischt und erwärmt, gibt, neben einem grünen Niederschlage, eine violettrothe Flüssigkeit, aus welcher sich in der Kälte rothe Krystalle absetzen. Die übrige Flüssigkeit trübt sich beim Abdampfen durch Absatz von Kobaltoxydhydrat, und lässt zuletzt unterschwefelsaures Ammoniak anschiefsen. — Rothe rectanguläre Säulen, bald braun und matt werdend. Mit Wasser zerfallen sie in eine blassrothe Lösung, welche, neben wenig Kobalt, freies und unterschwefelsaures Ammoniak hält, und in grüne Flocken, welche, aufser Kobalt, Unterschwefelsäure, aber kein Ammoniak halten, sich in kalter Salzsäure unter Chlorentwicklung lösen, und wohl basisch-unterschwefelsaures Kobaltoxyd sind. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 296).

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
$5NH^3$	85	27,25	27,27
Co^2O^3	83	26,60	25,27
$2S^2O^5$	144	46,15	44,60
$3NH^3,Co^2O^3 + 2(NH^3,S^2O^5)$	312	100,00	97,14

⌈Dieses Salz würde nach FREMY's Bezeichnungsweise unterschwefelsaures Roseokobaltiak ($5NH^3,Co^2O^3,2S^2O^5$) sein. L.⌉

[319] F. *Schwefelsaures Kobaltoxydul mit Ammoniak*. — Das trockne schwefelsaure Kobaltoxydul absorbirt 66,48 Proc. Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung und beträchtlichem Aufschwellen zu einem sehr blass röthlichweifsen Pulver. Dieses schmilzt bei mäfsigem Glühen, wird blau, gibt viel Ammoniak und ein geringes Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak. Es löst sich in Wasser mit röthlicher Farbe unter Abscheidung grüner Flocken. H. ROSE (*Pogg.* 20, 152). — ⌈Sehr leicht löslich in wässrigem Ammoniak. FREMY. L.⌉

			H. ROSE.
$3NH^3$	51	39,69	39,93
CoO,SO^3	77,5	60,31	60,07
$3NH^3 + CoO,SO^3$	128,5	100,00	100,00

⌈Ist in der rosenrothen Flüssigkeit enthalten, welche durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf concentrirte schwefelsaure Kobaltoxydullösung bei Abschluss der Luft entsteht. FREMY. L.⌉

G. *Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak*. — Rothe Krystalle $= NH^4O,SO^3 + CoO,SO^3 + 6Aq$, mit denen des schwefelsauren Bittererdeammoniaks u. s. w. isomorph. MITSCHERLICH. vgl. PROUST (*N. Gehl.* 3, 411).

H. *Schwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak.* — Neutrales *schwefelsaures Kobaltoxydul* gibt mit Ammoniak einen starken blauen Niederschlag, welcher bald grün und bei längerem Schütteln mit Luft dunkelbraun wird, ohne sich zu lösen; die Flüssigkeit darüber erscheint roth. — Mit *schwefelsaurem Kobaltoxydulkali* erzeugt Ammoniak einen blauen, dann grünen, dann braunen Niederschlag und eine farblose Flüssigkeit. Gm. — ┌a. *Mit 4 At. Ammoniak.* — $4NH^3,Co^2O^3,2SO^3 + 4 Aq$. (*Schwefelsaures Fuskobaltiak*, Fremy.) — 1. Man versetzt eine ammoniakalische schwefelsaure Kobaltoxydullösung, die einige Tage an der Luft gestanden hat, mit einigen Tropfen Weingeist. — 2. Man leitet Ammoniakgas in eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, die zugleich der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und setzt, sobald das Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist, eine braune harzähnliche Masse ab. — In Wasser mit brauner Farbe löslich. Die Lösung wird durch Kochen allmälig zersetzt. Unlöslich in wässrigem Ammoniak. — Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 289).

			Fremy.		
			a	b	c
$4NH^3$	68	25,5	25,6		
2Co	59,2	22,1	22,0	21,8	23,6
3O	24	8,9			
$2SO^3$	80	30,0	31,5		
4HO	36	13,5			
	267,2	100,0			

b. *Mit 5 At. Ammoniak.* — α. *Mit 3 At. Schwefelsäure.* — $5NH^3, Co^2O^3,3SO^3 + 3 Aq$. — *Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak*, Fremy. — 1. Man überlässt eine ammoniakalische schwefelsaure Kobaltoxydullösung der Einwirkung der Luft. — 2. Man zersetzt das Salz β mit Ammoniak und lässt die Lösung verdunsten. — Krystallisirt sehr leicht in durchsichtigen granatrothen quadratischen Säulen mit 4flächigen, auf die Fläche gesetzten Zuspitzungen. In Wasser leicht löslich.

			Fremy.		
5N	70	22,3			
18H	18	5,7	6,2		
6O	48	15,3			
2Co	59,2	18,6	18,7	17,2	17,6
$3SO^3$	120	38,1	38,5		
	315,2	100,0			

β. *Mit 5 At. Schwefelsäure.* — $5NH^3,Co^2O^3,5SO^3 + 5HO$. — *Saures schwefelsaures Roseokobaltiak.* Fremy. — 1. Krystallisirt zuweilen aus ammoniakalischen schwefelsauren Kobaltoxydullösungen, die ungefähr einen Monat an der Luft gestanden haben. — 2. Scheidet sich in glänzenden Krystallen aus, wenn man eine ammoniakalische schwefelsaure Kobaltoxydullösung, die durch mehrtägiges Stehen an der Luft dunkelbraun geworden ist, tropfenweise mit Vitriolöl versetzt, so dass sie stark sauer wird. — Kleine weinrothe, stark glänzende, säulenförmige Krystalle. In Wasser leicht mit gelbrother Farbe löslich.

			Fremy.
$5NH^3$	85	20,6	20,9
2Co	59,2	14,3	14,9
3O	24	5,8	
$5SO^3$	200	48,4	48,3
5HO	45	10,9	
	413,2	100,0	

Zerfällt beim Kochen mit Ammoniak in schwefelsaures Luteokobaltiak (G, c), das sich sogleich als krystallisches Pulver ausscheidet und in eine rothe Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten des Ammoniaks das Salz *α* auskrystallisirt. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 298).

c. *Mit 6 Atomen Ammoniak.* — $6NH^3,Co^2O^3,3SO^3 + 4$ Aq. — *Schwefelsaures Luteokobaltiak.* Fremy. — 1. Bildet sich beim Kochen von b, *β* mit Ammoniak. — 2. Krystallisirt aus der Flüssigkeit, welche man durch Verdünnen der Mutterlauge von den Krystallen des Salzes I erhält. — Pomeranzengelbe Krystalle. In kaltem Wasser wenig, in kochendem leichter löslich, ohne sich zu zersetzen. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 281).

			Fremy.
$6NH^3$	102	29,9	29,6
2Co	59,2	17,3	
3O	24	7,0	
$3SO^3$	120	35,2	36,4
4HO	36	10,6	
	341,2	100,0	

I. *Schwefelsaures Kobalt-Hyperoxydammoniak* oder *schwefel- und kobalt-saures Ammoniak. Schwefelsaures Oxykobaltiak*, Fremy. $5NH^3,2CoO^2,2SO^3 + 3$ Aq oder $3NH^3,2CoO^2 + 2(NH^3,SO^3) + 3$ Aq (Rammelsbergs Formel für das unterschwefelsaure und Kobaltoxyd-Ammoniak entsprechend) oder $3NH^3,2Co^2 + 2(NH^3,HO,SO^3) +$ Aq (vgl. das salpetersaure Salz). — Man lässt auf schwefelsaures Kobaltoxydul langsam Ammoniak und Sauerstoff einwirken. Fremy bringt in eine verschlossene Flasche mit wässrigem Ammoniak krystallisirtes schwefelsaures Kobaltoxydul. Die Krystalle lösen sich langsam auf, und die Lösung absorbirt den Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft. Indem die Flasche zuweilen geöffnet wird, tritt neue sauerstoffhaltige Luft hinzu und allmälig bedeckt sich die Flüssigkeit mit grofsen säulenförmigen Krystallen. — Eine mit Schwefelsäure übersättigte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul gibt mit Ammoniak ein klares blassrothes Gemisch, welches beim Schütteln blassbraun wird und in 24 Stunden einige durchsichtige braune Krystalltafeln absetzt, während sie blassroth erscheint. Gm. — Aus an der Luft braun gewordenen concentrirten ammoniakalischen Kobaltoxydullösungen scheidet sich zuweilen das Salz in Krystallen aus. Fremy. — Olivenbraune säulenförmige Krystalle. In wässrigem Ammoniak ohne Zersetzung löslich. Von Wasser unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 277).

$5NH^3$	85	30,0	30,0	
2Co	59,2	20,9	20,3	20,0
2O	16	5,6		
2O	16	5,6	3,6	
$2SO^3$	80	28,3	28,2	
3HO	27	9,6		
	283,2	100,0		

Fremy suchte den Sauerstoff zu bestimmen, welcher in der in dem Salze enthaltenen höheren Oxydationsstufe des Kobalts mehr als im Oxydul vorhanden ist, indem er das Salz mit Schwefelsäure erwärmte, in einem Apparate, der dem alkalimetrischen Apparate von Fresenius und Will ähnlich war, und fand, wie oben angegeben, 3,6 Proc. Da sich aber hierbei eine geringe Menge Kobaltoxyd ausschied, so musste die Bestimmung des Sauerstoffs geringer ausfallen, als die Berechnung verlangt; eine Wägung des unzersetzten Kobaltoxydes zeigte, dass hierin der fehlende Sauerstoff wirklich enthalten war. L.]

K. *Iodkobalt-Ammoniak.* — a. *Drittel-saures.* — Trocknes Iodkobalt erhitzt sich stark in einem Strom von trocknem Ammoniak-

gas, und schwillt unter Aufnahme von 28,695 Proc. zu einem rothgelben Pulver auf. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
$3NH^3$	51	24,70	22,30
CoJ	155,5	75,30	77,70
$3NH^3$,CoJ	206,5	100,00	100,00

b. *Halb-saures.* — Die concentrirte Lösung des Iodkobalts gibt mit Ammoniak einen röthlichweifsen pulvrigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen, bis auf einige dunkelgrüne Flocken, zu einer violetten Flüssigkeit löst, die beim Erkalten tief roth wird, und bald kleine rosenrothe Krystalle absetzt, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie das röthlichweifse Pulver. — Die Krystalle lassen beim Erhitzen Iodkobalt, bei dessen Lösung in Wasser 19 Proc. grünes Kobaltoxydul-Iodkobalt bleiben, unter Entwicklung von Ammoniak und Wasser. Das, 3 bis 7 Proc. betragende, Wasser scheint nicht wesentlich; doch entweicht es erst über 100°, und lässt sich daher nicht ohne Zersetzung der Verbindung entfernen. Die Krystalle werden schon beim Trocknen an der Luft unter Entwicklung von Ammoniak bräunlich, dann grün. — Wasser scheidet aus den Krystallen, unter Freiwerden von Ammoniak, Kobaltoxydul-Iodkobalt in grünen Flocken ab; die farblose Flüssigkeit, welche viel Iod und wenig Kobalt hält, färbt sich an der Luft röthlich. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 155).

Nach Abzug des Wassers.			Rammelsberg.
$2NH^3$	34	17,94	
CoJ	155,5	82,06	80,66
$2NH^3$,CoJ	189,5	100,00	

L. *Iodsaures Kobaltoxydul-Ammoniak.* — Die rothbraune Lösung des iodsauren Kobaltoxyduls in Ammoniak [320] gibt bei Weingeistzusatz einen blass rosenrothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen gelbbraun, dann schwarz wird, und Ammoniak, Iod, Sauerstoffgas und Wasser entwickelt. Auch Wasser zersetzt die Verbindung. Rammelsberg (*Pogg.* 44, 561).

M. *Bromkobalt-Ammoniak.* — Das trockne Bromkobalt verwandelt sich durch Absorption von Ammoniakgas in ein rothes, nach längerer Zeit sich bräunendes Pulver. Dasselbe verliert beim Erhitzen sein Ammoniak; durch Wasser wird es sogleich in grüne Flocken zersetzt, welche auch nach dem Auswaschen noch Brom halten, und in eine hellbraune ammoniakalische Flüssigkeit, welche, über Vitriolöl verdunstet, eine braune amorphe Masse lässt, in Wasser unter Zurücklassung von braunem Oxydhydrat mit rothbrauner Farbe löslich. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 245).

			Rammelsberg.
$3NH^3$	51	32,09	31,2
CoBr	107,9	67,91	68,8
$3NH^3$,CoBr	158,9	100,00	100,0

N. *Anderthalb-Bromkobalt-Ammoniak?* — Beim Uebersättigen einer concentrirten Lösung des Bromkobalts mit Ammoniak erhält man blaue Flocken und eine rothe Flüssigkeit; erstere werden an der Luft

schnell grün, letztere wird braun und lässt selten wenige rothe quadratische Tafeln anschiefsen. Diese geben beim Erhitzen Ammoniak und Hydrobromammoniak, dann Brom, und lassen grünes Bromkobalt. Sie lösen sich in Wasser mit rother Farbe; die Lösung trübt sich nach dem Kochen sehr bald, unter Freiwerden von Ammoniak und Fällung von braunem Oxydhydrat; Kali fällt aus ihr erst beim Kochen das Oxydhydrat. Die Krystalle sind vielleicht eine Verbindung von Anderthalb-Bromkobalt mit Ammoniak. — Wenn man die mit Ammoniak übersättigte und an der Luft braun gewordene Bromkobaltlösung, welche nicht durch Weingeist fällbar ist, gelinde verdunstet, so setzt sie braunes Oxydhydrat ab; hierauf filtrirt, trocknet sie über Vitriolöl zu einer braunen Masse aus, welche durch Waschen mit Weingeist von den beigemengten Krystallen des Hydrobromammoniaks befreit wird. Der braune Rückstand, in wenig Wasser gelöst und vom wiedererzeugten Kobaltoxydhydrat abfiltrirt, lässt bei Weingeistzusatz ein braunes, Ammoniak-haltendes Pulver fallen, in Wasser mit dunkler Farbe löslich, 20,39 Proc. Ammoniak, 22,67 Kobalt, 37,75 Brom und viel Wasser haltend, vielleicht $= 3Co^2O^3,2Co^2Br^3,15NH^3 + 20Aq$. Rammelsberg.

O. *Bromsaures* und *Kobaltoxyd-Ammoniak?* — Bromsaures Kobaltoxydul bildet beim Erwärmen mit Ammoniak einen blauen, sich an der Luft grünenden Niederschlag und eine dunkelrothe Lösung, welche sich an der Luft dunkelbraun färbt und bei hinreichender Concentration in der Kälte einige rothe Nadeln absetzt. Hierauf abgedampft, trübt sie sich unter Absatz von braunem Oxydhydrat; hierauf filtrirt, mit etwas Ammoniak versetzt und über Vitriolöl verdunstet, setzt sie dunkelbraune, kugelige Aggregate kleiner Krystalle [321] ab, die sich beim Eintrocknen leicht unter Aushauchen von Brom zersetzen. Dieselben zerfliefsen an der Luft ziemlich schnell zu einer braunen Masse, sie lösen sich klar in Wasser; sie entwickeln mit Salzsäure Chlor [Brom?], und mit Kali, unter Fällung von Oxydhydrat, Ammoniak.

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
$7NH^3$	119	11,85	11,85
Co^2O^3	83	8,26	8,56
$6BrO^5$	694,4	69,14	67,96
$12HO$	108	10,75	
	1004,4	100,00	

Hiernach wäre die Verbindung $= NH^3,Co^2O^3+6(NH^3,BrO^5)+12Aq$, oder, wenn man, statt Kobaltoxyd, Kobaltsäure annimmt, $= NH^3,2CO^3,6(NH^3,BrO^5)+12\ Aq$. — [Kann als bromsaures Fuskobaltiak Fremy's mit bromsaurem Ammoniak angesehen werden $= 4NH^3,Co^2O^3,3BrO^5 + 3(NH^3,HO,BrO^5) + 9\ Aq$. L.] Rammelsberg berechnet aus seiner Analyse die Formel: $(4NH^3+Co^2O^3,3BrO^5+9\ Aq)+2NH^3BrO^5$.

P. *Einfach-Chlorkobalt-Ammoniak.* — a. Trocknes Chlorkobalt verschluckt sehr begierig und unter Wärmeentwicklung 52,43 Proc. Ammoniakgas, zu einem voluminosen, sehr blassröthlichweifsen Pulver aufschwellend. Dieses entwickelt beim Glühen viel Ammoniak und etwas Salmiak, und lässt eine blaue, nur theilweise in Wasser lösliche Masse. Das nicht geglühte Pulver gibt mit Wasser, unter Abscheidung grünen Oxyduls, eine rothbraune Lösung. H. Rose (*Pogg.* 20, 157).

			H. Rose.
$2NH^3$	34	34,38	34,40
$CoCl$	64,9	65,62	65,60
$2NH^3,CoCl$	98,9	100,00	100,00

⌈b. Der grünlich blaue Niederschlag, der durch Ammoniak in einer concentrirten Lösung von Chlorkobalt gefällt wird, löst sich bei Abschluss der Luft in überschüssigem Ammoniak mit rosenrother Farbe wieder auf; in der Lösung bilden sich blassrosenrothe octaedrische Krystalle, die nach einigen Tagen eine ansehnliche Gröfse erreichen. Sie werden mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und im Vacuum schnell getrocknet. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 268).

			Fremy.
$3NH^3$	51	40,8	40,8
Co	29,6	24,2	24,1
Cl	35,4	28,3	30,0
HO	9,0	6,7	5,1
$3NH^3,CO,Cl+Aq$	125,0	100,0	100,0

In Ammoniak ohne Zersetzung löslich. Zerfällt mit Wasser sogleich in grünliches basisches Salz und Ammoniak. Fremy. L.⌉

Neutrales *salzsaures Kobaltoxydul* liefert mit Ammoniak einen starken blauen, sich bald grünenden, dann beim Schütteln mit Luft bräunenden Niederschlag, der sich nicht löst; die darüber stehende Flüssigkeit ist blassroth. — Wurde die Lösung zuvor mit Salmiak versetzt, so erhält man mit Ammoniak ein blassrothes klares Gemisch, welches sich beim Schütteln mit Luft in einem verschlossenen Gefäfse bald hellbraun, dann dunkelbraun färbt und hierauf einen braunen Niederschlag gibt, während die Flüssigkeit wieder roth wird. Gm.

⌈Q. *Anderthalb-Chlorkobalt-Ammoniak.* — a. *Mit 5 At. Ammoniak. Salzsaures Roseokobaltiak.* Fremy. 1. Schlägt sich bei der Oxydation einer Lösung von Chlorkobalt und Salmiak an der Luft oder durch reinen Sauerstoff als carminrothe Krystalle nieder. Claudet (*Phil. Mag. J.* (4) 2, 253). — 2. Bildet sich, wenn eins der verschiedenen durch Sauerstoffabsorption ammoniakalischer Kobaltlösungen entstandenen Salze durch Salzsäure zersetzt wird. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 35, 301). — 3. Man stellt die Lösung von Einfach-Chlorkobaltammoniak einige Tage an die Luft, und kocht die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit mit Salmiak, wobei sich unter Sauerstoffentwicklung ein rothes Krystallpulver ausscheidet. Fremy. — 4. Man kocht das Salz R, a, mit Ammoniak. Fremy.

Reguläre Octaeder mit Würfel- und Rhombendodekaeder-Flächen. Pfirsichblüthroth bis schwarz, carminroth durchscheinend, Genth; rubinroth, Claudet; violettroth, Fremy. — In kaltem Wasser unlöslich, Fremy; löst sich in 244 Th. Wasser von 15—16°, leichter in heifsem, dem es eine tief rothe Farbe ertheilt, Claudet. In Salzsäure und mit einer Säure oder mit Salmiak versetztem Wasser vollkommen unlöslich. Beim Erhitzen mit reinem Wasser oder Alkalien zersetzt, indem Ammoniak frei wird, und Kobaltoxydhydrat sich ausscheidet. Zusatz von Salz- oder Essig-Säure verhindert die Zersetzung durch heifses Wasser. — Beim Erhitzen für sich gibt es Einfach-Chlorkobalt, Wasser, Salmiak, Ammoniak und ein Gemenge von Wasserstoff und Stickgas, Fremy; dasselbe ohne Wasser, Rogojski; Chlorkobalt, Salmiak und Ammoniak, Claudet.

Nach Claudet und Rogojski ist das Salz wasserfrei, nach Fremy enthält es 1 At. Wasser und ist $5NH^3,Co^2Cl^3+Aq$.

	Berechnung a.		Claudet.				Berechnung b.		Fremy.
5N	70	27,95	27,20	27,79		5N	70	27,0	26,2
15H	15	5,99	6,31	6,34	6,46	16H	16	6,1	6,4
2Co	59,2	23,70	23,63	23,50	23,66	2Co	59,2	22,8	22,6
3Cl	106,2	42,36	42,22	42,38	41,25	3Cl	106,2	41,0	40,9
						O	8	3,1	3,9
	250,4	100,00	99,36	100,01			259,4	100,0	100,0

Claudet nimmt nach seiner Analyse 1 At. H mehr als in der Berechnung a an, da nach seiner Beobachtung das Salz beim Erhitzen blofs Salmiak und Ammoniak gibt ($2Co,3Cl,5N,16H = 2CoCl + NH^4Cl + 4NH^3$); Rogojski hat aber gezeigt, dass, wenn die bei der Zersetzung des Claudet'schen Salzes entweichenden Gase über Wasser aufgefangen werden, ein Rest von Stickgas zurückbleibt. Auch ist die Formel, welche Claudet aufstellt: $2CoCl + NH^4Cl + 4NH^3$ nicht zulässig, indem dadurch weder die Bildung des Salzes noch seine Zersetzung durch Alkalien erklärt wird, da bei dieser Oxydhydrat ausgeschieden wird.

Die nach (1) erhaltene Verbindung hat Genth zuerst beschrieben, und gibt ihr die Formel $Co^2O^3,3NH^3Cl$. — Er fand darin 17,07 Stickstoff, 10,21 Sauerstoff, 23,22 Kobalt, 5,16 Wasserstoff und 42,49 Chlor. Fremy gibt an, dass man nach (1) das Salz selten rein erhalte.

b. *Mit 6 At. Ammoniak.* — *Salzsaures Luteokobaltiak.* Fremy; *Salzsaures Dikobaltamin.* Rogojski (*J. pr. Chem.* 56, 402). — 1. Bildet zuweilen in verdünnten ammoniakalischen Lösungen von Chlorkobalt, die lange Zeit an der Luft gestanden haben, grofse reguläre Oktaeder, Fremy. — 2. Man versetzt eine durch Stehen an der Luft oxydirte Lösung von Chlorkobaltammoniak kalt mit Salzsäure im Ueberschuss, Fremy, Rogojski, oder mit festem Salmiak, wobei sich das Salz in kleinen gelben Krystallen abscheidet, Fremy. Rogojski fällt die Lösung mit wasserfreiem Weingeist und Salzsäure, löst in Wasser, wobei sich eine blassrothe Verbindung abscheidet, säuert die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure an und dampft ein. Nachdem sich hierbei rothes Salz a abgeschieden hat, bleibt eine goldgelbe Flüssigkeit, aus welcher reines Salz b in kleinen rothgelben Oktaedern krystallisirt. — Bildet reguläre Oktaeder von rothgelber Farbe, die an die des Anderthalb-Cyaneisenkaliums erinnert. In kaltem Wasser schwer löslich. Von heifsem Wasser zersetzt.

	Berechnung.		Fremy.	Rogojski.		
6N	84	31,4	29,7	31,2		
18H	18	6,7	7,2	6,5	6,5	6,8
2Co	59,2	22,1	22,8	22,0	21,9	22,0
3Cl	106,2	39,8	38,5	39,8	39,7	
$6NH^3,Co^2Cl^3$	267,4	100,0	98,2	99,5		

R. *Chlorkobaltoxyd-Ammoniak.* — a. $4NH^3,Co^2Cl^2O + 3Aq$. — *Kobaltoxydammoniak und salzsaures Ammoniak* $= 2NH^3Co^2O^3 + 2(NH^3,HCl) + Aq$? Salzsaures Fuskobaltiak, Fremy. Ist in der an der Luft braun gewordenen Lösung von Einfach-Chlorkobalt-Ammoniak enthalten, bei deren Verdunsten im Vacuum es als zähe braune unkrystallisirbare Masse zurückbleibt. Durch Fällen der Lösung mit Weingeist und Trocknen des Niederschlags im Vacuum wird es in fester Form erhalten.

			Fremy.	
4N	56	24	23,1	23,1
15H	15	6,4	6,0	
2Co	59,2	25,3	25,5	25,8
2Cl	70,8	30,4	32,3	
4O	32	13,9	13,1	
	233,0	100,0	100,0	

Zersetzt sich mit siedendem Wasser und Alkalien, indem Ammoniak frei wird; mit Salzsäure unter Chlorentwicklung. Beim Kochen mit Salmiak entsteht das Salz Q, a. FREMY.

b. NH^3,Co^3ClO^3+5Aq. — *Körniges salzsaures Fuskobaltiak.* FREMY. — Beim Kochen einer Lösung von Einfach-Chlorkobalt-Ammoniak, die zwei bis drei Monate der Luft ausgesetzt war, mit Ammoniak, scheidet sich zuerst rothes Salz Q, a, ab; bei fortgesetztem Kochen mit einem Ueberschuss von Salmiak scheidet sich ein krystallisches schwarzes Salz aus. — In Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich; wird sus der Lösung durch Salmiak gefällt.

			FREMY.		
N	14	6,7	5,8		
8H	8	3,8			
3Co	88,8	42,4	41,0	40,7	40,3
Cl	35,4	16,9	17,7	18,0	18,5
8O	64	30,2			
	210,2	100,0			

Von Alkalien schon in der Kälte zersetzt, indem Ammoniak entweicht und Kobaltoxyd ausgeschieden wird. Von Säuren unter Chlorentwicklung zersetzt. — Wird in der Kälte von salpetersaurem Silberoxyd nicht zersetzt, erst beim Kochen scheidet sich Chlorsilber aus. — Hiernach ist in dieser Verbindung Kobaltoxyduloxyd Co^3O^4 anzunehmen, in welchem aber 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor ersetzt ist. FREMY. L.]

S. *Fluorkobalt-flusssaures Ammoniak*, oder *Fluor-Kobaltammonium.* — Blassrothe, wenig in Wasser lösliche Krystallkörner. BERZELIUS.

T. *Salpetersaures Kabaltoxydul-Ammoniak.* — Durch Versetzen des (überschüssige Säure haltenden?) salpetersauren Kobaltoxyduls mit Ammoniak. — Luftbeständige, rosenrothe Würfel und Trichter, gleich dem Kochsalz, von urinosem Geschmack, welche sich im glühenden Tiegel wie salpetersaures Ammoniak entzünden. THENARD (*Scher. J.* 10, 426). [Beim Vermischen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit überschüssigem Ammoniak entsteht bei Abschluss der Luft eine weinrothe Flüssigkeit, welche fast sogleich rosenrothe Krystalle ausscheidet, die bei Luftzutritt braun werden und daher, mit Ammoniak ausgewaschen, zwischen Fliefspapier und darauf im Vacuum getrocknet werden müssen. FREMY.

			FREMY.
4N	56	35,0	36,1
11H	11	6,8	6,9
Co	29,6	18,4	19,1
8O	64	39,8	37,9
$3NH^3,+CoO,NO^5+2Aq$	160,6	100,0	100,0

Zerfällt mit Wasser sogleich in grünes basisches Salz und Ammoniak.

U. *Salpetersaures Kobaltoxyd-Ammoniak.* — a. Mit 4 At. Ammoniak. $4NH^3,Co^2O^3,2NO^5+3Aq$. — *Körniges salpetersaures Fuskobaltiak.* FREMY. — Man sättigt eine Lösung von salpetersaurem Kobalt-

oxydul-Ammoniak, die 2 bis 3 Monate an der Luft gestanden hat, mit salpetersaurem Ammoniak und erhitzt zum Kochen. Es scheidet sich ein braunes körniges Salz aus.

	Berechnung.			Fremy.		
2N / 4N	84	29,4	$4NH^3$ 23,7	30,5	NH^3 23,7	25,7
12H / 3H	15	5,2		4,4		
2Co	59,2	20,6		19,7		
16O	128	44,8		45,4		
	276,2	100,0		100,0		

b. *Mit 5 At. Ammoniak.* — α. *Mit 2 At. Kobaltoxyd.* — $5NH^3,2Co^2O^3,2NO^5 + 4Aq$. — *Salpetersaures Fuskobaltiak.* Fremy. — 1. Man verdampft das salpetersaure Kobaltoxydul-Ammoniak an der Luft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Weingeist. — 2. Man zersetzt das Salz V, mit Wasser und füllt die braune Flüssigkeit, die sich an der Luft bildet, mit Weingeist. — Zersetzt sich beim Erhitzen schon vor dem Rothglühen mit einer Art Verpuffung. Fremy.

	Berechnung.			Fremy.		
2N / 5N	98	24,8	$5NH^3$ 21,5	22,2		NH^3 21,3
15H / 4H	19	4,8		4,6	5,2	
4Co	118,4	29,8		28,2	28,1	
14O	160	40,6		45,0		
	395,4	100,0		100,0		

β. *Mit 1 At. Kobaltoxyd.* — $5NH^3,Co^2O^3,3NO^5$. — *Salpetersaures Roseokobaltiak.* Fremy. — 1. Man lässt eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul-Ammoniak, die mehrere Tage an der Luft gestanden hat, im Vacuum verdunsten, oder kocht sie mit überschüssigem salpetersaurem Ammoniak. — 2. Man zersetzt das Salz V durch Salpetersäure. — 3. Durch wechselseitige Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd und dem salzsauren Salz Q, a. Fremy. — Kleine glänzende, schön rosenfarbene Krystalle, oder rothes Pulver. In kaltem Wasser kaum löslich. Von heifsem Wasser zersetzt. Verhält sich beim Erhitzen wie α. Fremy.

	Berechnung.			Fremy.		
3N / 5N	112	34,0	NH^3 25,8	32,6	NH^3 25,3	26,6
15H	15	4,5		4,7		
2Co	59,2	17,9		18,0	18,6	19,0
18O	144	43,6		44,7		
	330,2	100,0		100,0		

c. *Mit 6 At. Ammoniak.* — $6NH^3,Co^2O^3,3NO^5$. — *Salpetersaures Luteokobaltiak.* Fremy. — Bildet sich 1. durch Einwirkung der Luft auf verdünnte Lösungen von salpetersaurem Kobaltoxydul-Ammoniak; 2. bei der Zersetzung des Salzes V durch Wasser; 3. in der Mutterlauge des Salzes V. Fremy. — 4. Durch Fällen des schwach sauren salzsauren Salzes Q, b, mit salpetersaurem Silberoxyd in der Wärme. Rogojski. — Wird durch Auflösen in kochendem Wasser umkrystallisirt.

Fremy. — Goldgelbe Tafeln, Fremy, oder Nadeln, Rogojski; in kaltem Wasser löslich, durch lauges Kochen theilweise zersetzt.

			Rogojski.		Fremy.			
3N / 6N	126	36,3		36,3	35,4		NH^3 28,7	30
18H	18	5,1	$6NH^3$ 29,3	5,3	5,5	5,8		
2Co	59,2	17,0			16,9	18,0		
18O	144	41,6			42,2			
		100,0			100,0			

V. *Salpeter- und kobalt-saures Ammoniak; oder salpetersaures und Kobalthyperoxyd-Ammoniak.* ⌈$5NH^3,2CoO^2,3NO^5+2Aq$. — *Salpetersaures Oxykobaltiak.* Fremy. L.⌉ — Die Lösung des völlig neutralen salpetersauren Kobaltoxyduls gibt mit Ammoniak einen blauen, sich bald grünenden Niederschlag; die Flüssigkeit bräunt sich an der Luft, und bei längerem Schütteln mit derselben in einem verschlossenen Gefäfse löst sich unter Sauerstoffverschluckung am Ende aller grüne Niederschlag darin auf. (Nach Winkelblech löst sich der Niederschlag nur theilweise wieder auf.) Die erhaltene klare dunkelbraune Lösung setzt in der Kälte braune durchsichtige 4seitige Säulen ab. Hält die Kobaltlösung überschüssige Salpetersäure, so gibt sie mit Ammoniak ein klares rothes Gemisch, welches beim Schütteln mit Luft in dieselbe braune Flüssigkeit übergeht. Eine saure salpetersaure Kobaltlösung, in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Röhre über Quecksilber mit Ammoniak übersättigt, wobei keine Trübung, und geschüttelt, verschluckt auf 37,5 Th. (1 At.) gelöstes [322] Kobaltoxydul 3,9 Th. (fast ½ At.) Sauerstoffgas. Dieses spräche für die Bildung von Kobaltoxyd, wenn nicht angenommen werden könnte, dass ein Theil Kobalt als Oxydul in der Lösung bleibt, und wenn nicht einige Zersetzungen der Flüssigkeit, wie die Stickgasentwicklung durch Kali, für eine höhere Oxydationsstufe sprächen. Gm.

⌈

			Fremy. a	b	c	d
7N	98	32,4	29,4	29,0		
17H	17	5,6	5,3	5,2	5,1	
2Co	59,2	19,5	19,2	20,2	21,7	22,0
16O	128	44,5	46,1	45,6		
	302,2	100,0	100,0	100,0		

Oder:

			Fremy.		
$5NH^3$	85	28,2	28,5	27,0	26,8
2CoO	75,2	24,0			
2O	16	5,3	5,3	5,2	5,1
$2NO^5$	108	35,7			
2HO	18	5,9			
	302,2	100,0			

L.⌉

Die Krystalle lösen sich unzersetzt, mit brauner Farbe in wässrigem Ammoniak; aber in Wasser lösen sie sich nur theilweise, unter Entwicklung von Stickgas ⌈Sauerstoffgas, Fremy L.⌉ und Abscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat; an der Luft werden sie matt und röthlich, wohl durch Verlust von Ammoniak und Anziehen von Kohlensäure. — Die durch Uebersättigen des salpetersauren Oxyduls mit Ammoniak und Schütteln mit Luft erhaltene braune Flüssigkeit entwickelt beim Erhitzen Stickgas und färbt sich roth, bleibt aber klar.

(Nach Hess kann die Flüssigkeit ohne Zersetzung gekocht werden.) — Sie röthet sich an freier Luft, durch Verlust von Ammoniak und Anziehen von Kohlensäure, und setzt Oxydhydrat ab. Mit Kalilauge entwickelt sie bei gewöhnlicher Temperatur allmälig Stickgas [Sauerstoffgas, Fremy. L.] unter Ausscheidung braunen Oxydhydrats. (Nach Hess gibt sie mit Kali nicht in der Kälte, aber in der Hitze einen schmutzig-grünen Niederschlag, und zwar ohne Gasentwicklung. Auch nach Winkelblech entwickelt sich hierbei kein Stickgas. Ich brachte zu der in einer Röhre über Quecksilber stehenden braunen Flüssigkeit Kali und erhielt jedesmal Gasentwicklung.) Mit kalter Schwefel- oder Salpeter-Säure entwickelt sie Sauerstoffgas, unter blassrother Färbung. Gm.

[Salzsäure entwickelt beim Erwärmen Chlor. Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure. Hydrothion entwickelt Sauerstoff und fällt Einfach-Schwefelkobalt. Fremy.

Zersetzt sich bei 200° mit einer Art Verpuffung, indem röthliche Dämpfe, Ammoniak und Wasser entweichen und Kobaltoxydul zurückbleibt. Fremy.

Erwärmt man die Krystalle in einer Proberöhre mit Wasser, so entweicht unter lebhaftem Aufbrausen ein Gas, worin ein glimmender Span sich wieder entflammt, und welches, wie Fremy sich überzeugte, reiner Sauerstoff ist. L.]

Kobalt und Kalium.

A. *Kobaltoxydul-Kali.* a. Das Kobaltoxydul löst sich in schmelzendem Kalihydrat zu einer blauen, klaren Flüssigkeit auf, welche bei etwas längerem Erhitzen braun und fest wird, indem sich das Kobalt als Oxyd ausscheidet. Die blaue Flüssigkeit erstarrt zu einer blauen Masse. Gm.

b. Tröpfelt man eine Kobaltlösung in kochende concentrirte Kalilauge, so verwandelt sich der blaue Niederschlag zuerst in rothes Hydrat und löst sich dann mit blauer Farbe. [323] Die Lösung setzt bei der Verdünnung mit Wasser das Kobalt als Oxydulhydrat, und bei Luftzutritt als Oxyd ab. Proust.

B. *Kohlensaures Kobaltoxydul-Kali.* — a. Vor dem Löthrohr auf Platin löst sich das Kobaltoxydul ziemlich reichlich in kohlensaurem Kali; die erkaltete Masse erscheint schwarz. Berzelius. — b. Das Hydrat und kohlensaure Oxydul, nicht das geglühte Oxydul, löst sich in concentrirtem kohlensauren Kali mit rother Farbe, sowohl durch Erhitzen, als durch Verdünnen mit Wasser fällbar. Proust, Gm.

c. Fällt man Kobaltoxydulsalze in der Kälte mit zweifach-kohlensaurem Kali, so entsteht ein rosenrother, schwer löslicher Niederschlag, welcher Kali hält und durch Auskochen mit Wasser in zweifünftel-kohlensaures Kobaltoxydul übergeht. Winkelblech. — [Man giefst langsam — mittelst eines ausgezogenen Trichters und unter stetem Umrühren — concentrirte salpetersaure Kobaltoxydullösung in gesättigte Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, bis der entstandene Niederschlag ungefähr den sechsten Theil der Flüssigkeit erfüllt. Der anfangs flockige Niederschlag verwandelt sich nach einigen Tagen in ein Haufwerk von deutlich erkennbaren Krystallen von rosenrother Farbe, die sich beim Auswaschen mit Wasser zersetzen; sie werden durch Pressen zwischen Fliefspapier oder unglasirtem Porcellan gereinigt. An der Luft verwittern sie erst nach längerer Zeit. — Deville (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 90). Rose (*Pogg.* 84, 554).

	Berechnung.		Deville.		Rose.
KO	47,2	16,19	16,2	16,7	13,52
2CoO	75,0	25,76	26,1	25,3	27,30
$4CO^2$	88	30,23	30,4	3[illegible],1	27,62
9HO	81	27,[illegible]2	27,3	27,9	31,56
$KO,2CO^2 + 2(CoO,CO^2) + 9Aq$	291,2	100,00	100,0	100,0	100,00

d. Beim Vermischen von salpetersaurem Kobaltoxydul mit anderthalb-kohlensaurem Kali (erhalten durch Kochen einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali mit überschüssigem Salz) wie bei c erhält man kleine quadratische Säulen. Deville.

			Deville.	
KO	47,2	28,6	28,5	28,8
CoO	37,5	22,8	22,7	22,5
$2CO^2$	44	26,8	26,9	26,9
4HO	36	21,8	21,9	21,8
$KO,CO^2 + CoO,CO^2 + 4Aq$	164,7	100,0	100,0	100,0 L.⌉

C. *Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali.* — Rothe Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks. Mitscherlich. Die Krystalle sind in Wasser etwas weniger löslich, als das schwefelsaure Kobaltoxydul. Proust.

Krystallisirt, Berechnung nach Mitscherlich.			Proust.
KO	47,2	21,58	
CoO	37,5	17,15	
$2SO^3$	80	36,58	
6HO	54	24,69	26
$KO,SO^3 + CoO,SO^3 + 6Aq$	218,7	100,00	

D. *Fluor-Kobaltkalium.* — Blassrothe; körnige, wenig in Wasser lösliche Krystalle. Berzelius.

⌈E. *Salpetersaures Kobaltoxydul mit salpetrigsaurem Kali* (?). — Man vermischt eine Kobaltlösung mit salpetrigsaurem Kali. Fischer (*Pogg.* 74, 115). — Man fügt salpetrigsaures Kali zu mit Salpetersäure angesäuerter Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul. Es entweicht Stickoxydgas, und aus der Flüssigkeit scheidet sich Salpeter und eine Verbindung von K,Co,2N,10O aus. Saint-Evre (*Compt. rend.* 33, 166). — Gelbes amorphes Pulver, Fischer — krystallisch, Saint-Evre — in der Kälte in Wasser, Salpeter- und Salz-Säure unlöslich. In Wasser von Hydrothion und Chlor nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Wasser löst es sich mit rother Farbe, es entweichen saure farblose Dämpfe, und beim Abdampfen scheidet sich ein anderes citronengelbes Salz aus. Saint-Evre. L.⌉

Kobalt und Natrium.

A. *Kobaltoxydul-Natron.* — Das Kobaltoxydul verhält sich gegen Natron ähnlich, wie gegen Kali.

B. *Kohlensaures Kobaltoxydul-Natron.* — a. Vor dem Löthrohr auf Platin nimmt das kohlensaure Natron viel weniger Kobaltoxydul auf, als das kohlensaure Kali; die Masse ist im geschmolzenen Zustande bei durchfallendem Lichte röthlich, nach dem Erkalten erscheint sie grau. Berzelius. — b. Beim Uebersättigen eines Kobaltsalzes mit con-

centrirtem kohlensauren Natron löst sich der rothe Niederschlag mit rother Farbe wieder auf.

[c. Durch Vermischen von anderthalb-kohlensaurem Natron mit salpetersaurem Kobaltoxydul (wie bei der Bereitung des kohlensauren Kobaltoxydul-Kali B, c) erhält man ein Gemenge von schön kermesinrothen, nadelförmigen (a) und dunklern rhomboedrischen Krystallen (b); die ersteren enthalten 4 At. Wasser, die letzteren 10 At. DEVILLE (*N. Ann. Chim. Phys.* 84, 93 u. 94).

			DEVILLE. a.
NaO	31,2	21,3	21,1
CoO	37,5	25,3	25,3
$2CO^2$	44	29,4	29,3
4HO	36	24,0	24,3
$NaO,CO^2 + CoO,CO^2 + 4Aq$	148,7	100,0	100,0

			DEVILLE. b
NaO	31,2	15,3	16,3
CoO	37,5	18,5	17,7
$2CoO^2$	44	21,8	22,6
10HO	90	44,4	43,4
$NaO,CO^2 + CoO,Co^2 + 10Aq$	202,7	100,0	100,0

Von Wasser leicht zersetzt. L.]

C. u. D. Im schmelzenden *Borax* oder *Phosphorsalz* löst sich das Oxydul zu einem klaren, so stark blaugefärbten Glase, dass es bei gröfseren Mengen von Oxydul schwarz erscheint.

[E. *Metaphosphorsaures Kobaltoxydul-Natron.* — Nach GREGORY's Methode dargestellte und gereinigte Phosphorsäure (I, 580), die noch Bittererde und Natron enthält, wird mit schwefelsaurem Kobaltoxydul gemengt, die Flüssigkeit zu Syrupdicke eingedampft und der Rückstand auf 316° erhitzt. — Man erhielt ein schön rosenfarbenes Salz, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich ist.

			MADDRELL.
6CoO	225,0	29,77	30,28
NaO	31,2	4,14	4,36
$7PO^5$	499,8	66,09	65,46
$6(CoO,PO^5)+NaO,PO^5$	756,0	100,00	100,10

MADDRELL (*Ann. Pharm.* 61, 57). W.]

Kobalt und Calcium.

Unterphosphorigsaurer Kobaltoxydul-Kalk. — Durch Kochen des unterphosphorigsauren Kalks mit überschüssigem kleesauren Kobaltoxydul, und Abdampfen und Erkälten des Filtrats erhält man rothe, schnell verwitternde Oktaeder. Sie entwickeln beim Erhitzen in einer Retorte ein, nicht bei gewöhnlicher Temperatur entzündliches, Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, und lassen einen Rückstand, welcher sich nicht in concentrirter Salzsäure löst, und dieser nicht einmal den Kalk mittheilt. H. ROSE (*Pogg.* 12, 295).

[324]

		Krystallisirt.		H. Rose.
	2CaO	56	19,73	18,76
	CoO	37,5	13,22	13,47
	3PO	118,2	41,67	
	8HO	72	25,38	
	2(CaO,PO) + CoO,PO + 8Aq	283,7	100,00	

Kobalt und Magnium.

Kobaltoxydul-Bittererde. — a. Die Bittererde nimmt durch Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxydul eine blassrosenrothe Farbe an. Auch Bittererde-haltige Mineralien färben sich beim Glühen ihres Pulvers mit salpetersaurem Kobaltoxydul rosenroth, wenn sie weder Alaunerde, noch schweres Metalloxyd enthalten. Berzelius. — b. Fällt man ein Gemisch von neutralem salzsauren Kobaltoxydul und salzsaurer Bittererde durch Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, nicht ganz 10 Proc. Bittererde haltend, welcher beim Auswaschen nicht braun wird, sondern grün bleibt, sich nicht in reinem und kohlensaurem Ammoniak, aber leicht, mit schmutziggelber Farbe in Salmiak löst, daraus durch Kali wieder fällbar, und welcher beim Glühen schwarzgrau wird. Berzelius (*Pogg.* 33, 126).

Kobalt und Alumium.

Kobaltoxydul-Alaunerde. — Glüht man Alaunerde oder einen alaunerdehaltigen Körper mit salpetersaurem Kobaltoxydul, oder den durch Fällen eines möglichst eisenfreien Gemisches von Alaun und Kobaltsalz mittelst eines Alkali's erhaltenen Niederschlag, so bleibt eine lebhaft blaue Verbindung. *Leithners Blau*, nach dem Ultramarin die vorzüglichste, unzerstörliche, blaue Farbe für Oelmalerei; dient auch auf Porcellan. Auch *Thenards Blau*, durch Glühen von Alaunerdehydrat mit phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul erhalten, gehört hierher.

[Nach Louyet (*Inst.* 1849, 206) wird ein Gemenge von Alaunerde- und Kobaltoxydulhydrat erst bei der Schmelzhitze des Glases blau, in Rothglühhitze wird es nur schwarz oder grau, während ein Gemenge von Thonerdehydrat und phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul schon bei Rothglühhitze blau wird. W.]

Kobalt und Silicium.

A. *Kieselsaures Kobaltoxydul.* — Die wässrige Lösung des Wasserglases erzeugt mit Kobaltsalzen einen schön blauen Niederschlag, der beim Trocknen sehr blass wird. Fuchs (*Kastn. Arch.* 5, 400). Die Lösung des vierfach-kieselsauren Natrons fällt nicht die Kobaltsalze. Walcker.

B. *Gewässertes Fluor-Siliciumkobalt* oder *flussaures Kieselerde-Kobaltoxydul.* — Durch Auflösen des kohlensauren Kobaltoxyduls in Kieselflusssäure. Blassrothe Rhomboeder und 6seitige Säulen = $CoF,SiF^2 + 7Aq$, leicht in Wasser löslich. Berzelius.

C. *Kobaltglas.* — Das Kobaltoxydul färbt die Glasflüsse satt und rein blau. — Durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Quarzsand und Pottasche erhält man ein dunkelblaues Glas, welches beim Pulvern die *Smalte* liefert.

Kobalt und Scheel.

A. *Scheelsaures Kobaltoxydul.* — a. *Einfach.* — Einfach-scheelsaure Alkalien geben mit neutralen Kobaltoxydulsalzen [325] einen nach dem Waschen und Trocknen violetten Niederschlag, welcher beim Rothglühen unter Wasserverlust grünblau und bei stärkerem Glühen unter einigem Zusammenbacken blauschwarz wird. Er löst sich nicht in Wasser und kalter Salpetersäure, unvollständig in Kleesäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essig-Säure. ANTHON.

	Geglüht.		ANTHON.		Lufttrocken.		ANTHON.
CoO	37,5	23,81	23,6	CoO	37,5	21,37	21
WO^3	120	76,19	76,4	WO^3	120	68,38	68
				2HO	18	10,25	11
CoO,WO^3	157,5	100,00	100,0	+ 2Aq	175,5	100,00	100

b. *Zweifach.* — Durch Fällung mit zweifach-scheelsaurem Alkali. Rothbraun, nicht in Wasser, unvollständig in Kleesäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essig-Säure und in Ammoniak löslich. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 344).

			ANTHON.				ANTHON.
CoO	37,5	13,52	14,28	CoO	37,5	12,31	13
$2WO^3$	240	86,48	85,72	$2WO^3$	240	78,82	78
				3HO	27	8,87	9
CoO,$2WO^3$	277,5	100,00	100,00	+3Aq	304,5	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelkobalt.* — CoS,WS^3. — Das wässrige Gemisch von Dreifach-Schwefelscheelkalium und einem Kobaltoxydulsalz ist dunkelbraun und gibt in 24 Stunden einen schwarzen Niederschlag. BERZELIUS.

Kobalt und Molybdän,

A. *Molybdänsaures Kobaltoxydul.* — Schmutziggelber, nach dem Trocknen rother Niederschlag, durch Alkalien und durch stärkere Säuren zersetzbar. BERZELIUS.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänkobalt.* — Schwarzbrauner Niederschlag, mit schwarzer Farbe in der wässrigen Kaliumverbindung löslich. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänkobalt.* — Dunkelrothbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

Kobalt und Vanad.

Vanadsaures Kobaltoxydul. — a. *Einfach.* — Röthlichstrohgelb, nicht in Wasser löslich. — b. *Saures.* — In Wasser löslich, daraus durch Weingeist als rostgelbes Pulver fällbar. BERZELIUS.

Kobalt und Chrom.

Chromsaures Kobaltoxydul. — Einfach-chromsaures Kali fällt die Kobaltsalze hellrothbraun, wohl als basisches Salz, da die Flüssigkeit pomeranzengelb bleibt. GM.

[326] **Kobalt und Mangan.**

Uebermangansaures Kali fällt nicht die Kobaltsalze. Fromherz.

Manganhyperoxyd-Kobaltoxydul. — *Schwarzer Erdkobold.* — Amorph, leicht zerreiblich, von erdigem und flachmuschligem Bruche und 2,22 spec. Gew.; braunschwarz. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser und Sauerstoffgas, zum Theil auch arsenige Säure; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; färbt Borax blau; gibt mit kohlensaurem Natron auf Platin Chamäleon, und auf Kohle in der innern Flamme ein weifses, wenig magnetisches Metall. Löst sich in kalter concentrirter Salzsäure mit brauner Farbe, die beim Erhitzen blau, dann beim Erkalten roth wird; beim Auflösen entwickelt sich viel Chlor. — Der von Saalfeld ist nach Rammelsberg (*Pogg.* 54, 551) zu betrachten als (CoO;CuO), $2MnO^2+4Aq$; doch fehlt hierfür viel Mangan.

	At.	*Erdkobold.*		Rammelsberg (von Saalfeld).
KO	.	.	.	0,37
BaO	.	.	.	0,50
CoO	5	187,5	19,30	19,45
CuO	1	40	4,12	4,35
MnO	12	432	44,46	40,05
O	12	96	9,88	9,47
HO	24	216	22,24	21,24
Fe^2O^3	.	.	.	4,56
		971,5	100,00	99,99

Der *gelbe Erdkobold* ist ein dichtes oder erdiges Gemenge von gewässertem arsensauren Kalk, Kobaltoxydul und Eisenoxyd, und hält oft auch etwas Antimon. Rammelsberg.

Kobalt und Arsen.

A. *Arsen-Kobalt.* — a. Ein Gemenge aus 2 Th. Kobaltpulver und 3 Arsenpulver liefert beim Erhitzen, unter Entwicklung eines rothen Lichts, eine schwarzgraue, porose Verbindung. Gehlen.

b. Auf dem Blaufarbenwerke zu Modum bilden sich folgende 2 Legirungen: *α*. Büschelförmig-vereinigte, schief abgestumpfte rhombische Nadeln. — *β*. Grofse metallglänzende Tafeln. Th. Scheerer u. Francis (*Pogg.* 50, 513). Beide sind ungefähr 5(Fe;Co;Cu),As.

	At.		*α*	Scheerer u. Francis.	At.		*β*	Scheerer u. Francis.
Fe	5	135	10,21	10,05	10	270	24,66	23,15
Co	25	737,5	55,76	53,71	12	354	32,32	31,35
Cu	.	.	.	0,86	3	96	8,77	8,90
As	6	450	34,03	36,02	5	375	34,25	35,20
S	.	.	.	0,16	.	.	.	0,50
		1322,5	100,00	100,80		1095	100,00	99,10

c. *Speiskobold.* — X-System regelmäfsig. *Fig.* 1, 2, 3, 4 u. 5; wenig spaltbar nach den Würfel- und Oktaeder-Flächen; spec Gew. 6,5; härter als Apatit. Zinnweifs ins Stahlgraue, von grauschwarzem Pulver. — Gibt beim Glühen in einer Retorte ein Sublimat von Arsen und eine arsenärmere, nicht magnetische Verbindung. Entwickelt beim Erhitzen auf der Kohle reichlich Arsenrauch und schmilzt zu einer weifsen spröden Metallkugel, welche nach dem Rösten Boraxglas blau färbt. Berzelius. Löst sich in erwärmter Salpetersäure unter Abscheidung arseniger Säure.

[327]	*Speiskobold.*			Stromeyer.				Hofmann.
	At.			a	At.			b
Fe	2	54	3,99	3,42	7	189	11,42	11,71
Co	11	324,5	23,98	20,31	8	236	14,26	13,95
Ni	.	.	.	.	1	29,5	1,79	1,79
Cu	.	.	.	0,16	.	.	.	1,39
As	13	975	72,03	74,21	16	1200	72,53	70,37
Bi	.	.	.	.	.	.	.	0,01
S	.	.	.	0,88	.	.	.	0,66
		1353,5	100,00	98,98		1654,5	100,00	99,88

	At.			Varrentrapp. c
Fe	2	54	4,72	4,95
Co	9	265,5	23,20	23,44
As	11	825	72,08	69,46
S	.	.	.	0,90
		1144,5	100,00	98,75

a ist krystallisirter Speiskobold von Riechelsdorf, — b derber grauer Speiskobold von Schneeberg, — c derber Speiskobold von Tunaberg, von 7,131 [?] spec. Gewicht. — Die allgemeine Formel des Speiskobolds wäre hiernach: (Co;Fe;Ni),As.

[Sartorius hat einen Speifskobalt von Riechelsdorf untersucht, der sich durch einen grofsen Nickelgehalt auszeichnete. Er enthielt 9,17 Co, 14,06 Ni, 1,42 Fe und 73,53 As. = 98.18 W.]

d. *Tesseralkies*, von Skutterud. — Co^2As^3. — Würfel, und Oktaeder mit den Flächen des Würfels, Dodekaeders und Leucitoeders, von 6,78 spec. Gew., zinnweifs. Gibt beim Rösten in einer offenen Glasröhre ein starkes Sublimat von Arsen und arseniger Säure. Th. Scheerer (*Pogg.* 42, 553); Wöhler (43, 592).

	Tesseralkies.		Scheerer.	Wöhler. Krystallisirt.	Derb.
Fe	.	.	1,51	1,3	1,4
2Co	59	20,77	20,01	18,5	19,5
Cu	.	.	Spur		
3As	225	79,23	77,84	79,2	79,0
S	.	.	0,69		
	284	100,00	100,05	99,0	99,9

B. *Arsenigsaures Kobaltoxydul.* — Bildet nach Proust selten das Innere der *Kobaltblüthe.* — Das durch Vermischen eines aufgelösten Kobaltsalzes mit arsenigsaurem Kali erhaltene erscheint als ein rosenrother Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgefärbt und hornartig wird. — Entwickelt, in Glasgefäfsen erhitzt, arsenige Säure, und färbt das Glas blau; wird durch erwärmtes Kali in Oxydul und eine blaue Flüssigkeit zersetzt, welche bei Wasserzusatz das gelöste Oxydul absetzt. Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas auf; auch in Salzsäure und, mit dunkelrother Farbe, in Ammoniak löslich. Proust.

C. *Arsensaures Kobaltoxydul.* — a. *Drittel.* — Findet sich als *Kobaltblüthe*, welche nach Kersten blofs durch Verwitterung des Speiskobolds, nicht auch des Kobaltglanzes, entsteht. — Lange, nadelförmige rhombische Säulen; spec. Gew. 2,84 bis 3,0; wenig härter als Gyps; durchscheinend bis zum Durchsichtigen; kermesin-, colombin- oder pfirsichblüth-roth, von gleichgefärbtem Pulver. — Wird am Lichte, unter schwachem, wohl in Wasser bestehenden, Gewichtsverlust, blasser und auf der Oberfläche undurchsichtig. Verliert beim Erhitzen in einer Glasröhre, ohne arsenige Säure zu liefern, sein Wasser, die letzten Antheile jedoch erst bei anhaltendem starken Rothglühen; der Rückstand

[328] ist smalteblau, wenn aber arsensaures Eisenoxydul beigemischt ist, grün oder braun. So ist auch die grüne Kobaltblüthe wasserfreies eisenhaltendes arsensaures Kobaltoxydul. Kersten (*Pogg.* 60, 251). Auf der Kohle vor dem Löthrohr gibt die Kobaltblüthe Arsenrauch, und schmilzt in der innern Flamme zu einer grauen Kugel von Arsenkobalt; sie färbt Borax blau. Mit erwärmter Kalilauge gibt die Kobaltblüthe unter Ausscheidung von schwarzem Oxydul eine blaue Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser das gelöste Kobaltoxydul absetzt. Proust, Kersten. — Die Kobaltblüthe löst sich nicht in Wasser, leicht, mit hellrother Farbe, in Salz- oder Salpeter-Säure, ohne mit letzterer arsenige Säure auszuscheiden, oder beim Erhitzen Stickoxydgas zu entwickeln. Proust. Sie löst sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe. Sie löst sich in einer verdünnten Lösung des Eisenvitriols; beim Abdampfen scheidet sich weifses krystallisches arsensaures Eisenoxydul ab, während schwefelsaures Kobaltoxydul gelöst bleibt. Kersten. — Künstlich erhält man das Salz durch Fällung eines Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natron als einen pfirsichblüthrothen, zu einer dunkeln, hornartigen Masse austrocknenden Niederschlag.

	Kobaltblüthe.			Kersten.				Kersten.
	At.			a	At.			b
CoO	3	112,5	37,57	36,52	8	300	33,48	33,42
FeO	.	.	.	1,01	1	35	3,91	4,01
NiO	.	.	.	Spur				
AsO^5	1	115	38,39	38,43	3	345	38,50	38,30
HO	8	72	24,04	24,10	24	216	24,11	24,09
		299,5	100,00	100,06		896	100,00	99,82

	At.			Kersten. c
CaO	3	84	7,18	8,00
CoO	9	337,5	28,86	29,19
AsO^5	4	460	39,33	38,10
HO	32	288	24,63	23,90
		1169,5	100,00	99,19

a ist von der Grube Wolfgang-Maafsen bei Schneeberg, — b von der Rappoldsgrube bei Schneeberg, — c von der Daniel-Grube bei Schneeberg; diese eigenthümliche Kobaltblüthe c, in welcher ein Theil des Kobaltoxyduls durch Kalk vertreten ist, erscheint in kleinen, aus sternförmig auseinanderlaufenden Nadeln bestehenden, perlglänzenden, hellrosenrothen Kugeln, von weifsem Pulver; sie wird beim Glühen violett; ohne arsenige Säure zu entwickeln. a, b und c wurden vor der Analyse bei 100° getrocknet. Die Formel: $3CoO,AsO^5+8Aq$ entspricht der des Vivianits (III, 204). Kersten.

Kobaltbeschlag. — Traubig, nierenförmig oder derb; schuppig oder erdig; undurchsichtig, pfirsichblüthroth bis blassrosenroth. — Entsteht durch Verwitterung des Speiskobolds, auf welchem er unmittelbar aufsitzt. Ist als ein Gemenge von Kobaltblüthe und arseniger Säure und oft auch von etwas Kobaltvitriol zu betrachten. Entwickelt bei schwachem Erhitzen erst Wasser, dann viel arsenige Säure, kein metallisches Arsen, und lässt einen violetten, oder, bei Eisengehalt, schmutzigbraunen Rückstand, welcher sich in Salpetersäure nur dann unter schwacher Stickoxydentwicklung löst, wenn Eisen vorhanden ist; die Lösung hält Arsensäure, Kobaltoxydul und Eisenoxyd, keine arsenige Säure. Heifses Wasser zieht aus dem Kobaltbeschlag die arsenige Säure, nebst dem etwa vorhandenen Kobaltvitriol aus. Indem das Grubenwasser aus dem Kobaltbeschlag die arsenige Säure auszieht, bleibt die Kobaltblüthe übrig. Kersten (*Pogg.* 60, 251).

[329]

	Kersten.			
	a	b	c	d
CoO	16,60	18,30		
FeO	2,10			
AsO^5	19,10	20,00		
HO	11,90	12,13	12,4	12,5
AsO^3	51,00	48,10	53,2	50,1
CaO		Spur		
NiO	Spur	Spur		
SO^3	Spur	Spur		
	99,70	98,53		

a ist Kobaltbeschlag von der Grube W. Maafsen bei Schneeberg, — b von der Grube M. Röhling bei Annaberg, c und d von der Grube Daniel bei Schneeberg.

Im Handel kommt basisch-arsensaures Kobaltoxydul vor: 1. Auf nassem Wege bereitet, *Chaux métallique*. Man fügt zu der Lösung des Kobaltglanzes in Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure so lange kohlensaures Kali, als ein weifser Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd entsteht, und fällt aus dem Filtrat durch mehr kohlensaures Kali das arsensaure Kobaltoxydul. — 2. Man schmelzt den Kobaltglanz mit der doppelten Menge Pottasche, wäscht mit Wasser aus, welches Schwefelkalium nebst Arsen, Eisen und Kupfer aufnimmt, schmelzt den weifsen Regulus nochmals mit Pottasche, benutzt die sich hierbei bildende blaue Schlacke zur Bereitung von Smalte (III, 324), und röstet das erhaltene eisenfreie Arsenkobalt nach dem Pulvern zuerst bei gelinder, dann bei heftiger Hitze, bis es in ein röthliches Pulver verwandelt ist.

b. *Saures*. — Die Lösung des Kobaltoxydulhydrats oder des drittel arsensauren Kobaltoxyduls in überschüssiger Arsensäure, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, liefert pfirsichblüthrothe sternförmig und zu Kugeln vereinigte Nadeln, der Kobaltblüthe ähnlich, aber in Wasser löslich. Hängt man in die Lösung an einem Drahte Kalkspathstücke, so setzen sich an diese kleine kermesinrothe Nadeln an, gröfstentheils aus arsensaurem Kalk bestehend. Kersten (*Pogg*. 60, 266).

D. *Dreifach-Schwefelarsenkobalt*. — $2CoS,AsS^3$. — Dunkelbrauner, sich erst allmälig völlig aus der Flüssigkeit absetzender, nach dem Trocknen schwarz erscheinender Niederschlag, im Ueberschusse der wässrigen Natriumverbindung löslich. Entwickelt bei der Destillation Operment, und lässt eine metallische, graue, ungeschmolzene Masse, welche noch Schwefel und Arsen enthält, vielleicht dem Kobaltglanze ähnlich. Berzelius.

E. *Fünffach-Schwefelarsenkobalt*. — $2CoS,AsS^5$. — Dunkelbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, im Ueberschusse der zur Fällung angewandten wässrigen Natriumverbindung mit tief dunkelbrauner Farbe löslich. Berzelius.

F. *Schwefelkobalt-Arsenkobalt*. — $CoAs,CoS^2$. — *Kobaltglanz*. — X-System regulär. *Fig*. 1, 2, 5, 18, 19; spaltbar nach den Würfelflächen; härter als Apatit; von 6,2 bis 6,3 spec. Gew. Röthlich silberweifs, von grauschwarzem Pulver. — Verändert sich nicht, bei abgehaltener Luft erhitzt; entwickelt in einer offenen Röhre erst bei starkem Glühen arsenige Säure und schweflige Säure (und lässt ein [330] schmutzig-violettes Pulver, Scheerer); gibt auf der Kohle starken Arsenrauch, und lässt sich nach einigem Rösten zu grauweifsem spröden Arsenkobalt schmelzen. Färbt nach dem Rösten Borax blau. Berzelius. — Beim Weifsglühen im Kohlentiegel verwandelt sich der Kobaltglanz zuerst unter einem, 32,2 Proc. betragenden, Verlust von AsS^3 (Realgar) in $Co^4As,2CoS$ [$2(CoAs,CoS^2)=AsS^2+Co^4AsS^2$]; dann bei anhaltender sehr heftiger Hitze geht er unter Entwicklung von Schwefel [als Schwefelkohlenstoff?] in Co^4As über, welches aber noch 5 bis 6 Proc. Schwefel zu enthalten pflegt. Bei mäfsigem Glühen von 100 Th. Kobaltglanz mit 500 Th. Blei erhält man a. 398 Th. Blei

(welches 97 Proc. Blei, und aufserdem Schwefel, Arsen, Kobalt, Eisen und Kupfer hält) und b. 64,5 Arsenkobalt (46,41 Proc. Kobalt, 34,38 Arsen, 1,24 Schwefel und kleine Mengen von Eisen, Kupfer und Quarz haltend). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 62, 116; auch *J. pr. Chem.* 10, 15). — Der Kobaltglanz löst sich in Salpetersäure unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung arseniger Säure.

	At.	*Kobaltglanz.*		STROMEYER (von Skutterud).
Co	2	59	35,54	33,10
Fe	.	.	.	3,23
As	1	75	45,18	43,47
S	2	32	19,28	20,08
		166	100,00	99,88

	HUBERT.	PATERA.	EBBINGHAUS.	SCHNABEL.		
	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Co	30,37	32,02	32,07	33,71	29,77	8,67
Fe	5,75	4,56	3,42	1,62	6,38	25,98
Sb	.	.	.	.	.	2,84
As	44,13	43,63	42,97	45,31	44,75	42,53
S	19,75	19,79	20,25	19,35	19,10	19,98
Quarz	.	.	1,63			
	100,00	100,00	100,34	99,99	100,00	100,00

a. Derber Kobaltglanz von Orawitcza in Ober-Ungarn. b Faseriger ebendaher. Beide enthielten Gold und gediegen Wismuth eingesprengt; das Wismuth bis zu 18 Proc. betragend, kann abgesaigert werden. c. Kobaltglanz von Scutterud. — d. von der Grube Morgenröthe bei Siegen, bisher für derben Scheidkobalt gehalten. — e. Kobaltglanz in mikroskopischen, aber deutlichen Krystallen von der Grube Philippshoffnung bei Siegen. — f. ein bisher als faseriger Speiskobalt bezeichnetes Erz von der Grube Grüner Löwe bei Siegen. (*L.* u. *K. Jahresbericht* 1847—48, 1155, 1849, 720).

Mancher Arsenikkies enthält ebenfalls Kobalt. Ein solcher von Huaseo in Chili, von BREITHAUPT *Glaucodot* genannt, enthält nach PLATTNER in 100 Theilen:

S.	As.	Co.	Ni.	Fe.	SiO^2.
20,210	43,200	24,774	Spur	11,900	Spur.

Das Mineral hat also die Zusammensetzung des Kobaltglanzes, dem es auch darin ähnlich ist, dass es beim Erhitzen in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre nur Spuren von Arsenik gibt. Seine Formel ist $(Co,Fe)As + (Co,Fe)S^2$. (L. u. K. *Jahresber.* 1849, 729). W.

Kobalt und Antimon.

A. *Antimon-Kobalt.* — 1 Th. Kobaltpulver verbindet sich mit 2 Antimonpulver in der Wärme, unter Feuerentwicklung, zu einer zusammengebackenen, eisengrauen Masse, die durch den Strich metallglänzend wird. GEHLEN.

B. *Antimonigsaures Kobaltoxydul.* — Im wasserhaltenden Zustande blassviolettes, voluminoses, nicht krystallisches Pulver; wird im Feuer durch Verlust von Wasser schwarzgrün; zeigt bei stärkerer Erhitzung ein Erglimmen und erscheint jetzt weifs. — In Wasser wenig löslich. BERZELIUS.

C. *Antimonsaures Kobaltoxydul.* — Man mischt kochendheifs ein wässriges Kobaltsalz mit wässrigem antimonsauren Kali. Schön rosenrothes Krystallmehl, welches beim Erhitzen violblau, und bei gänzlicher Entfernung des Wassers schwarzgrau wird. Erglimmt in der Glühhitze sehr lebhaft, und wird dadurch röthlichweifs. — Wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. *Fünffach-Schwefelantimonkobalt.* — $3CoS,SbS^5$. — Durch Fällung eines Kobaltsalzes, welches vorwalten darf, mit dem Salz von Schlippe, erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher sich an der Luft allmälig oxydirt, und welcher durch erhitzte Salzsäure zersetzt wird. Rammelsberg (*Pogg.* 52, 236).

Kobalt und Tellur.

A. *Tellurigsaures Kobaltoxydul.* — Dunkelpurpurfarbiger Niederschlag. Berzelius.

B. *Tellursaures Kobaltoxydul.* — Voluminose, bläulichpurpurfarbige Flocken. Berzelius.

[331] C. *Zweifach-Schwefeltellurkobalt.* — Schwarzer Niederschlag. Berzelius.

Kobalt und Zink.

A. *Kobalt-Zink.* — 1 Th. Kobaltpulver, mit 2 Zinkspänen erhitzt, liefert unter Entwicklung rothen Lichts eine graue, schwammige Verbindung, die durch den Strich metallglänzend wird. Gehlen.

B. *Kobaltoxydul-Zinkoxyd.* — *Rinmans Grün.* — 1. Man fällt ein Gemisch von schwefelsaurem Zinkoxyd und von schwefelsaurem Kobaltoxydul durch kohlensaures Natron, und glüht den ausgewaschenen Niederschlag. — 2. Man dampft salpetersaures Kobaltoxydul mit reinem oder salpetersaurem Zinkoxyd zur Trockne ab und glüht. — Grüne, dauerhafte Farbe.

C. *Schwefelsaures Kobalt-Zinkoxyd.* — Grofse, rothe, 4seitige Säulen, an der Luft in ein weifses Pulver zerfallend. Link (*Crell Ann.* 1790, 1, 32).

Kobalt und Zinn.

A. *Kobalt-Zinn.* — Hellviolett, etwas ductil.

B. *Zinnsaures Kobaltoxydul.* — Durch Vermischen des zinnsauren Kali's mit einem aufgelösten Kobaltsalze. Bläulicher Niederschlag, welcher durch das Auswaschen röthlich, durch das Trocknen dunkelbraun und von muschligem Bruche, durch das Pulverisiren fleischfarben, durch das Rothglühen schwarz und durch das Weifsglühen hellblau wird. Berzelius.

Kobalt und Eisen.

Kobalt-Eisen. — Sehr hart, schwer zerbrechlich.

Fernere Verbindungen des Kobalts.

Mit Nickel, Kupfer, Quecksilber und Gold.

[332] SECHSUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

NICKEL.

CRONSTEDT. *Abhandl. der Schwed. Akad. der Wissensch.* 1751, 293 u. 1754, 38.
BERGMAN de niccolo. *Opusc.* 2, 231; 3, 459 u. 4, 374.
RICHTER. *A. Gehl.* 2, 61; 3, 244 u. 444; 5, 699.
BUCHOLZ. *A. Gehl.* 2, 282; 3, 201.
THENARD. *Ann. Chim.* 50, 117; auch *A. Gehl.* 4, 281.
PROUST. *J. Phys.* 57, 169; 63, 442; auch *A. Gehl.* 2, 53; *N. Gehl.* 3, 435.
TUPPUTI. *Ann. Chim.* 78, 133; 79, 153.
LAMPADIUS. *Schw.* 10, 114.
LAUGIER. *Ann. Chim. Phys.* 9, 267; auch *N. Tr.* 3, 2, 93.
BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* 13, 52; auch *Schw.* 28, 148. — *Ann. Chim. Phys.* 33, 49; auch *Schw.* 48, 262. — *Ann. Chim. Phys.* 25, 94; auch *Schw.* 42, 89.
BERZELIUS. *Schw.* 32, 156.
LASSAIGNE. *Ann. Chim. Phys.* 21, 255; auch *N. Tr.* 9, 1, 180; Ausz. *Schw.* 39, 108.
ERDMANN *über das Nickel und Weifskupfer.* Leipz. 1827. — *J. pr. Chem.* 7, 249.

Nickel, *Niccolum.*

Geschichte. CRONSTEDT entdeckte 1751 in dem Kupfernickel das Nickel als eigenthümliches Metall. BERGMAN, RICHTER, PROUST und TUPPUTI erforschten vorzüglich seine chemischen Verhältnisse.

Vorkommen. Als arsensaures Nickeloxydul im Nickelocher; als Schwefelnickel im Haarkies; als Schwefelarsennickel im Nickelglanz; als Schwefelantimonnickel im Nickelspiefsglanzerz; als Schwefelwismuthnickel im Nickelwismuthglanz; als Schwefelnickeleisen im Eisennickelkies; als Arsennickel im Plakodin, Kupfernickel und Arseniknickel; mit Antimon als Antimonnickel; mit Eisen im Meteoreisen. — In kleiner Menge im Nadelerz, in manchem Magnetkies und Speiskobold; im Kupfermanganerz; als grünfärbendes Princip in der grünen Chrysopraserde, im Chrysopras und, einer Spur nach, in manchem Olivin.

Darstellung. Vorzüglich aus dem Kupfernickel und aus der *Kobaltspeise.* — Die Kobaltspeise setzt sich in den Glashäfen, in welchen zum Behuf der Smaltebereitung auf den Blaufarbenwerken der, mit Kupfernickel gemengte, geröstete Speiskobold mit kohlensaurem Kali und Quarzpulver zusammengeschmolzen wird, als eine metallische Legirung unter das blaue Glas, sofern sich das Nickel beim Rösten nicht so leicht oxydirt, wie das Kobalt. Sie hält, aufser Nickel, vorzüglich Kupfer, Eisen, Kobalt, Mangan, Wismuth, Antimon, Arsen und Schwefel. Es folgen einige Analysen der Kobaltspeise: a von unbekannter Herkunft; b aus dem böhmischen Erzgebirge (*J. pr. Chem.* 9, 12); c auf der Neusilberfabrik von HENNINGER, zuvor einem Reinigungsprocess unterworfen; grofsblättrig (*Pogg.* 50, 519).

[333]

	a. BERTHIER.	b. ANTHON.	c. FRANCIS.
Fe	. .	1,1	10,06
Co	3,2	1,3	3,28
Ni	49,0	36,2	52,58
Cu	1,6	1,5	
Bi	. .	21,5	
Sb	Spur		
As	37,8	29,9	34,07
S	7,8	6,9	1,01
Sand	0,6		
	100,0	98,4	101,00

Das Kupfernickel oder die Kobaltspeise wird meistens im gepulverten Zustande geröstet (zuerst bei gelinder Hitze, um das Zusammenkleben zu verhüten), wodurch das meiste Arsen entfernt und das Nickel oxydirt und dadurch Salpetersäure gespart wird. Da beim Rösten ein Theil des Arsens als Arsensäure bei dem Nickeloxydul bleibt, so hat man das Geröstete wiederholt innig mit Kohlenstaub zu mengen und wieder zu rösten, so lange sich noch Arsendämpfe entwickeln. Erdmann stellt die geröstete Kobaltspeise, mit Wasser befeuchtet, in den Keller bis zur Hydratbildung, wodurch sie leichter löslich wird.

1. Laugier löst das geröstete Kupfernickel oder die Speise in Salpetersäure, leitet durch die verdünnte, etwas überschüssige Säure enthaltende, Lösung so lange Hydrothiongas, bis alles Arsen, Kupfer, Wismuth und Antimon gefällt ist, filtrirt, schlägt durch kohlensaures Natron alles Eisen, Kobalt und Nickel nieder, und behandelt den wohlausgewaschenen Niederschlag mit Kleesäure und dann mit Ammoniak, wie (III, 287) angegeben ist, und wiederholt namentlich die Auflösung des kleesauren Nickels in wässrigem Ammoniak so oft, bis die über dem erzeugten Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht mehr roth gefärbt, und überhaupt kobaltfrei ist.

2. Berthier löst geröstete Kobaltspeise oder geröstetes Kupfernickel, nebst einer solchen Menge von Eisen, als durch vorläufige Versuche zur Trennung der Arsensäure erforderlich gefunden worden ist, in kochender Salpetersalzsäure, welche überschüssige Salpetersäure enthält, dampft die Lösung zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, wobei viel arsensaures Eisenoxyd ungelöst bleibt, und versetzt das Filtrat unter Umrühren so lange mit kohlensaurem Natron, bis der Niederschlag grün werden will, wodurch alles arsensaure Eisenoxyd nebst einem Theil des Kupferoxyds gefällt wird. Wird der anfangs weifse Niederschlag zuletzt nicht braun, so könnte das Eisenoxyd nicht hinreichen, um alle Arsensäure mit sich niederzureifsen, und es ist noch etwas salzsaures Eisenoxyd, dann wieder behutsam kohlensaures Natron zuzufügen. Hierauf schlägt er aus dem Filtrat das übrige Kupfer durch Hydrothion nieder, fällt das Filtrat in der Siedhitze völlig durch kohlensaures Natron, vertheilt den ausgewaschenen, aus kohlensaurem Kobalt- und Nickel-Oxydul bestehenden Niederschlag in Wasser, leitet Chlorgas hindurch, so lange dieses noch [334] verschluckt wird, lässt das überschüssig absorbirte Chlor durch Aussetzen der Flüssigkeit an die Luft verdunsten, und filtrirt. Das Filtrat hält kobaltfreies salzsaures Nickeloxydul, welches durch ein Alkali gefällt werden kann. Auf dem Filter bleibt alles Kobalt nebst einem Theil des Nickels als Kobaltoxyd und Nickelhyperoxyd. Bei vorwaltendem Kobalt würde allerdings der Rückstand auf dem Filter blofs aus Kobaltoxyd bestehen; dann würde sich aber auch in dem Filtrate salzsaures Kobaltoxydul befinden. — Hiervon weicht die ältere Methode Berthiers in folgenden Puncten ab: Es wird kein Eisen zu dem aufzulösenden Nickelerze gesetzt, sondern die nach dem Abdampfen zur Trockne mit Wasser erhaltene Lösung wird erst so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, bis der anfangs weifse Niederschlag (von arsensaurem Eisenoxyd) Farbe annehmen will, dann filtrirt, mit einer zur Abscheidung der Arsensäure hinreichenden Menge salzsaurem Eisenoxyd gemischt, und wieder behutsam mit kohlensaurem Natron versetzt, wo zuerst arsensaures Eisenoxyd nebst Kupferoxyd, dann Eisenoxydhydrat niederfällt. Hierauf filtrirt Berthier, und fällt entweder das übrige Eisen nebst dem Nickel und Kobalt, um es nach Laugiers Methode mit Kleesäure und Ammoniak zu behandeln; oder er schlägt durch behutsam zugesetztes koh-

lensaures Natron zuerst Eisen und Kobalt, dann ein Gemisch aus Kobalt und Nickel, dann, nach der Filtration, reines Nickel nieder, und zwar dieses, bei Gegenwart von Mangan, in der Kälte, damit das Mangan gelöst bleibe.

3. Tupputi löst die gepulverte Speise in $2^1/_2$ Th. Salpetersäure und gleichviel Wasser auf, wobei sich der Schwefel absondert; scheidet durch Abdampfen der Auflösung bis auf $^1/_4$ den gröfsten Theil der arsenigen Säure ab, filtrirt sie, versetzt sie noch warm unter fleifsigem Bewegen so lange mit kohlensaurem Natron oder Kali, bis der anfangs gelbweifse Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd, dann rosenfarbene Niederschlag von arsensaurem Kobaltoxydul, nebst wenig arsensaurem Kupferoxyd und Manganoxydul schmutziggrün zu werden anfängt. Aus der filtrirten, mit wenig Säure und sehr viel Wasser gemischten Flüssigkeit schlägt Tupputi das Arsen durch Hydrothiongas nieder, bis die mit Hydrothion gesättigte Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang den Geruch nach Hydrothion behält, worauf er filtrirt, kocht, und das Nickel als kohlensaures Salz durch ein kohlensaures Alkali fällt. — Nach Laugier fällt das arsensaure Nickeloxydul zugleich mit dem arsensauren Kobaltoxydul nieder, und dem zuletzt erhaltenen Nickelniederschlage ist noch Kobalt und Eisen beigemengt. — Auch kann man die Lösung der Speise in Salpetersäure nach dem Verdünnen mit Wasser durch Hydrothion fällen, und aufkochen, dann das Filtrat [nach längerem Kochen zur höheren Oxydation des Eisens] mit so viel Kali versetzen, dass neben sämmtlichem Eisenoxyd etwas Nickeloxydul niederfällt, und der Niederschlag nach längerem Kochen zwar braun erscheint, aber grune Flocken beigemengt enthält; hierauf versetzt man das Filtrat mit so viel Kali, dass die Flussigkeit nur noch blassgrün erscheint, und kocht $^1/_2$ Stunde lang. Da das Kobaltoxydul gröfsere Affinität zur Salpetersäure hat, als das Nickeloxydul, so geht ersteres völlig in die Flüssigkeit über, und das Nickeloxydul wird ganz oder gröfstentheils gefällt. Anthon (*Repert.* 59, 44). — Diese Methode ist unsicher; ist zuviel Kali zugefügt, oder ist zuviel Kobaltoxydul vorhanden, so löst sich dieses beim Kochen [335] nicht mehr vollständig auf; ohnehin oxydirt es sich bei Luftzutritt höher, und wirkt dann nicht mehr fällend auf das gelöst gebliebene Nickeloxydul. Berzelius (*Jahresber.* 18, 152).

4. Man mengt die geröstete Speise mit einer ungenügenden Menge von Salpetersäure, verdünnt die Masse nach hinreichender Einwirkung in der Kälte oder Wärme mit Wasser, decanthirt die Flüssigkeit vom niedergefallenen basischen Wismuthsalze, bringt sie zum Sieden (im Grofsen in einem Kupferkessel), fügt kleine Antheile von Kalkmilch hinzu, bis eine filtrirte Probe nicht mehr gelbgrün, sondern blaugrün erscheint, und mit Kali einen Niederschlag gibt, welcher mit Borax vor dem Löthrohr auf der Kohle einen unschmelzbaren Nickelschwamm liefert. So lange Schmelzung eintritt, ist noch Arsen vorhanden, und weiterer Zusatz von Kalk erforderlich; man wende lieber etwas zu viel Kalk an, um sicher zu sein, dass alles Arsen beseitigt wird. Hierauf wird filtrirt, und das Nickel durch eisenfreie Kalkmilch gefällt. Erdmann.

5. Proust erhitzt geröstetes Kupfernickel mit verdünnter Schwefelsäure, schlägt aus der filtrirten Auflösung so lange durch kohlensaures Kali arsensaures Eisenoxyd nieder, bis Cyaneisenkalium kein Eisen in der Flüssigkeit mehr verräth. Durch die von Neuem filtrirte Flüssigkeit leitet er so lange Hydrothiongas, um das Arsen, Kupfer und Wismuth zu fällen, bis die mit Hydrothion gesättigte Flüssigkeit in einer verstopften Flasche selbst nach 24 Stunden den Geruch nach Hydrothion behält. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit wird abgedampft,

wo schwefelsaures Nickeloxydulkali vorzugsweise anschiefst, während das Kobaltsalz gröfstentheils aufgelöst bleibt; ersteres befreit man durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren vom anhängenden Kobaltsalze, worauf man aus seiner Auflösung durch kohlensaures Kali kohlensaures Nickeloxydul fällt. — THOMSON (*Ann. Phil.* 14, 144) digerirt gepulverte Speise mit verdünnter Schwefelsäure, unter öfterem Zufügen von etwas Salpetersäure, so lange diese noch Wirkung zeigt, giefst die grüne Auflösung von der arsenigen Säure ab, dampft ab, und erkältet, wo fast reines schwefelsaures Nickeloxydul anschiefst; die nicht mehr krystallisationsfähige Mutterlauge befreit er durch Hydrothion von der Arsensäure, worauf sie beim Abdampfen wieder schwefelsaures Nickeloxydul anschiefsen lässt. Sämmtliche Krystalle dieses Salzes reinigt er durch mehrmaliges Auflösen und Krystallisiren, worauf er es durch kohlensaures Kali zersetzt.

6. Man rührt die geröstete Speise mit Vitriolöl zu einem Brei an, erhitzt ihn erst gelinde, hierauf allmälig bis zum Glühen, um die übrigen schwefelsauren Salze zu zerstören, zieht die noch heifse Masse mit Wasser aus, löst im erhitzten Filtrat, welches noch etwas arsensaures Eisenoxyd hält, schwefelsaures Kali (den Rückstand der Salpetersäurebereitung), stellt durch Abdampfen und Erkälten Krystalle des schwefelsauren Nickeloxydul-Kali's dar, glüht diese gelinde, um das anhängende arsensaure Eisenoxyd unlöslich zu machen, löst in Wasser, und schlägt aus dem Filtrat durch kohlensaures Kali kohlensaures Nickeloxydul nieder. Man erhält [336] so völlig reines Nickel, doch zieht die Schwefelsäure nicht alles Nickel aus der Speise aus, und das Krystallisiren ist umständlich. ERDMANN.

7. Man erhitzt 1 Th. sorgfältig geröstete Speise mit 1 Th. Flussspathpulver und 3 bis $3^1/_2$ Th. Vitriolöl im Bleikessel unter fleifsigem Umrühren über 100°, jedoch so, dass vom reichlich aufsteigenden Dampf des Fluorarsens nichts eingeathmet wird, bis die Masse trocken ist, nimmt sie heraus, brennt sie nach dem Zerschlagen gelinde im Flammofen, kocht sie mit Wasser aus, und fällt aus der vom Gyps abfiltrirten Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise das Eisenoxyd. Das Filtrat gibt zwar noch mit Hydrothion einen gelben Niederschlag, der jedoch kein Arsen hält. LIEBIG (*Pogg.* 18, 166). Weitere Reinigung von Kalk und Kobalt ist nöthig. Nach DUFLOS (*Schw.* 60, 355) ist eine Platinschale statt des Bleikessels erforderlich, wenn alles Arsen verjagt werden soll, weil das Blei einen Theil des Arsens reducirt.

8. Man löst die geröstete Speise in concentrirter Salzsäure, filtrirt, dampft ab, erhitzt fast bis zum Glühen, und zieht mit Wasser aus. Dieses lässt arsensaures Eisenoxyd, und, falls es an Eisenoxyd zur Bindung sämmtlicher Arsensäure fehlt, auch arsensaures Nickeloxydul und Kobaltoxydul. Die Lösung hält noch weiter zu reinigendes, salzsaures Nickeloxydul. BERZELIUS.

9. Man löst die geröstete Speise in Salzsäure, welche blofs einige Proc. Schwefel und metallisch gebliebene Körner zurücklässt; verdünnt mit Wasser, filtrirt vom gefällten Wismuthoxyd-Chlorwismuth ab, erhitzt das Filtrat im Kessel bis zum Sieden, fügt salzsaures Eisenoxyd, dann, unter fortwährendem Kochen, so lange Kalkmilch in kleinen Antheilen hinzu, bis eine abfiltrirte Probe die bei (4) angegebenen Verhältnisse zeigt, und fällt aus dem Filtrat das Nickel durch eisenfreie Kalkmilch. Auch bei dieser Methode wende man lieber etwas zu viel, als zu

wenig, salzsaures Eisenoxyd und Kalkmilch an; sie hat vor den Methoden (4) und (6) den Vorzug, und eignet sich vorzüglich zur Darstellung im Grofsen. ERDMANN.

10. Man verfährt mit ungerösteter Kobaltspeise nach der bei der Darstellung des Kobalts unter (6) (III, 289) angegebenen Weise; das Schwefelnickel zeigt sich schon nach einmaligem Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel, und Auswaschen mit Wasser arsenfrei, und wird nach dem Auflösen in Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure weiter behandelt. WÖHLER (*Pogg.* 6, 227).

11. Man schmelzt 100 Th. ungeröstete gepulverte Speise mit 40 Th. Salpeter. Das Gemenge erglüht, bläht sich etwas auf, schmilzt bei starker Hitze völlig, und liefert 1. eine braune, durchscheinende krystallische, aus schwefelsaurem Kali bestehende und wenig Kobalt haltende obere Schlackenschicht; 2. eine dichte grauschwarze, etwas Kobalt und Eisen haltende untere Schlackenschicht, und 3. einen vorzüglich aus Nickel und Arsen bestehenden König, 84 Th. betragend. — Dieser, gepulvert und mit 33,6 Th. Salpeter wiederum weifsgeglüht, gibt 1. eine theils blaue, theils grauschwarze Schlacke, Eisen, Kobalt und wenig [337] Nickel haltend, und 2. einen, zum Theil in Körnchen vertheilten König, 58,8 Th. betragend. — Dieser, wiederum mit 23,5 Th. Salpeter geschmolzen, liefert graugrüne Schlacke, reich an Nickel, arm an Kobalt, und 35,3 Th. eines blofs aus Nickel und Arsen bestehenden Königs. Man kann beim dritten Schmelzen etwas weniger Salpeter anwenden, um nicht zu viel Nickel zu verlieren. — Um aus dem so erhaltenen Arsen-Nickel das reine Nickel zu gewinnen, dienen 3 Wege: a. Man röstet den gepulverten König so lange, als sich Arsen entwickelt, löst den Rest nebst $^1/_{10}$ Eisen in Salpetersalzsäure, dampft die Lösung bei mäfsiger Wärme zur Trockne ab, löst in Wasser, wobei das meiste arsensaure Eisenoxyd zurückbleibt, fällt das übrige aus dem Filtrate durch behutsamen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, schlägt aus dem Filtrat durch Hydrothion das etwa vorhandene Kupfer und Blei nieder, filtrirt, dampft ab, und erhält durch Glühen reines Nickeloxydul. — b. Oder man schmelzt 1 Th. gepulvertes Arsennickel mit $1^1/_2$ Th. Salpeter und 2 Th. kohlensaurem Kali (oder mit 8 bis 10 Th. Bleiglätte, oder mit viel weniger salpetersaurem Bleioxyd), wäscht die geschmolzene Masse mit Wasser, löst den Rückstand nebst etwas Eisen in Salpetersäure, verfährt wie bei a, und fällt zuletzt das Nickel durch kohlensaures Natron. — c. Oder man schmelzt in der Weifsglühhitze 1 Th. Arsennickel mit $^1/_2$ Th. trocknem kohlensauren Natron, 1 Schwefel und $^1/_{10}$ Kohle, trennt das zu einem Kuchen vereinigte Schwefelnickel von der Schlacke, schmelzt es nochmals auf dieselbe Weise mit $^1/_2$ Th. kohlensaurem Natron, 1 Schwefel und $^1/_{10}$ Kohle, behandelt den von der Schlacke getrennten Kuchen wiederholt mit Wasser, welches noch viel Schwefelarsennatrium löst, und das Schwefelnickel in metallischen Flittern zurücklässt, und lässt zuletzt noch verdünnte Schwefelsäure einwirken, welche das Schwefelnickel nicht angreift. Man löst das so gereinigte Schwefelnickel in Salpetersalzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt wieder in Wasser auf, entfernt das etwa vorhandene Kupfer und Blei durch Hydrothion, filtrirt, dampft ab, und erhält durch Glühen reines Nickeloxydul. BERTHIER.

12. Man erhitzt 1 Th. feingepulverte ungeröstete Speise, mit 2 Th. Bleiglätte gemengt, im Windofen rasch bis zum Schmelzen. Der Schwefel verbrennt, die oxydirbareren Metalle verschlacken sich, und das edlere Nickel setzt sich in Verbindung mit Arsen zu Boden; hält es noch etwas Kobalt, so wird dieses durch nochmaliges Schmelzen des feingepulverten und durch feine Seide gesiebten Königs mit 1 bis 2 Th. Glätte völlig entfernt. So erhält man von 100 Th. Speise 50 bis 60 Th. reines Arsen-Nickel, welches wie bei (10) behandelt wird. Aus der erhaltenen Bleischlacke lässt sich das Kobalt und Nickel auch noch gewinnen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 49).

13. Auch HERMBSTÄDTS Methode (III, 289) ist beim Nickel anwendbar.

14. Um käufliches Nickeloxydul zu reinigen, digerirt man es mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge Salzsäure, welche eisenoxydhaltendes Nickeloxydul zurücklässt, fällt aus dem verdünnten Filtrat durch Hydrothion das Kupfer und Arsen, filtrirt, kocht, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure, um das Eisen höher zu oxydiren, mischt mit essigsaurem Kali und kocht, wodurch

alles Eisenoxyd gefällt wird, und leitet durch das Filtrat Hydrothion, welches das meiste Nickel mit einer Spur Kobalt niederschlägt. Aus dem Filtrat erhält man den Rest des Nickels und Kobalts durch Fällen mit gelbgewordenem Hydrothionammoniak, Digestion mit Essigsäure, welche das Mangan wieder löst, und Sammeln des Niederschlags auf dem Filter. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 128).

⌈15. Auf folgende Weise trennt man in einer Fabrik zu Birmingham Nickel und Kobalt aus Ungarischer Speise, die 6 Proc. Nickel und 3 Proc. Kobalt enthält. Das Erz wird mit Kreide und Flussspath geschmolzen — die Schlacke weggeworfen — und das geschmolzene Product gepulvert und 12 Stunden im Reverberirofen geröstet, bis keine Arsenikdämpfe mehr entweichen. Die geröstete Masse ist nun in Salzsäure vollkommen löslich; die Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Chlorkalk versetzt, um das Eisen in Oxyd zu verwandeln, und darauf das Eisen nebst dem Arsen durch Kalkmilch gefällt. Der Niederschlag (der weiter keinen Werth hat) wird ausgewaschen und durch das Filtrat Hydrothion geleitet, bis eine Probe mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag gibt. Nachdem die gefällten Schwefelverbindungen abfiltrirt und ausgewaschen sind, wird aus der Lösung zuerst das Kobalt durch Chlorkalk, und darauf das Nickel durch Kalkmilch gefällt. Der Kobaltniederschlag wird entweder durch gelindes Glühen in Oxyd oder durch starkes Glühen in Oxydul verwandelt und in einer dieser beiden Gestalten in den Handel gebracht; es soll sehr rein sein. Das gefällte Nickel wird mit Kohle reducirt und an die Argentanfabriken verkauft. LOUYET (*N. J. Pharm.* 15, 204). W.⌉

Für die *Scheidung des Nickels vom Kobalt* dienen die (III, 289) angeführten Weisen. Bei Weise (4) ist Folgendes zu bemerken: Die saure Lösung, mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des Niederschlags versetzt, und gelinde erwärmt, wird mit sehr überschüssiger Salzsäure [338] wenigstens 1 Stunde lang gekocht; hierdurch wird das gefällte Cyannickel zu salzsaurem Nickeloxydul gelöst, während Cyan-Kobalt-Nickel auf dem Filter bleibt. LIEBIG. — Zur *Scheidung vom Mangan* versetzt man die saure Lösung mit hinreichendem essigsauren Natron, fällt das meiste Nickel durch Hydrothion, befreit das Filtrat durch Abdampfen von der meisten überschüssigen Säure, fällt nach starker Verdünnung durch, in grofsem Ueberschusse zugefügtes Hydrothionammoniak, übersättigt das Gemisch mit Essigsäure, welche das gefällte Schwefelmangan wieder löst, sammelt nach einigen Minuten das Schwefelnickel auf dem Filter, und wäscht es mit Hydrothionwasser. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 126). — Auch dienen die bei der Scheidung des Kobalts vom Mangan angeführten Weisen (2, 5, 6 u. 7).

Reduction. 1. Man setzt das reine kohlensaure Nickeloxydul für sich, oder mit Oel, zu einem steifen Teige angemacht, nach BERTHIER und ERDMANN unter einer Glasdecke, in einem verschlossenen Kohlentiegel dem Gebläsefeuer aus. Hierbei nimmt es etwas Kohle auf und bildet auch etwas Nickelgraphit. — Bei möglichst gelindem Feuer pflanzt sich die Reduction von aufsen nach innen fort, und man erhält poroses graues Nickel, nur wenig Kohle haltend. Bei grofsen Massen drückt man ein Gemenge von 100 Th. Oxydul und 8 bis 10 Kohlenpulver in einen ungefütterten irdenen Tiegel fest ein, und glüht heftig. BERTHIER. — 2. Man glüht dasselbe für sich im Porcellanofen. RICHTER. Hier bewirkt das Kohlenoxydgas die Reduction. — 3. Man setzt es dem Knallgasgebläse aus. — 4. Man leitet über das glühende Oxydul Wasserstoffgas. Hier bleibt das Metall pulverig. — 5. Man glüht kleesaures Nickeloxydul oder kleesaures Nickeloxydul-Ammoniak unter einer Decke von Glaspulver, welches kein schweres Metall enthält. DÖBEREINER, BERZELIUS.

Eigenschaften. Das geschmolzene Nickel, nach (1) reducirt, hat 8,38 spec. Gew. TUPPUTI, nach (2) erhalten 8,279 RICHTER, 8,402 TOURTE (*N. Gehl.* 7, 442), ⌈nach (4) reducirt 8,975 und 9,261 RAMMELSBERG (*Pogg.* 78, 93) L.⌉, nach (5) bereitet 8,637 BRUNNER (*Kastn. Arch.* 14, 177), nach (1) erhalten 9,0 VAUQUELIN u. HAÜY; das geschmiedete Nickel, nach (1) reducirt, hat 8,82 TUPPUTI, nach (2) erhalten 8,666

RICHTER, 8,932 TOURTE. — Das nach (2) reducirte Nickel ist hart und sehr politurfähig, völlig ductil, und lässt sich kalt oder glühend in $^1/_{100}$ Zoll dicke Platten strecken und zu Draht von $^1/_{56}$ Zoll Durchmesser ausziehen. RICHTER. Es greift die Feile sehr an; beim Biegen wird es heifs und zeigt hakigen Bruch. TOURTE. Gehalt an Kohle oder Mangan vermindert die Dehnbarkeit. Nach (1) erhaltenes Nickel ist oft weniger ductil, als Zink, TUPPUTI; es ist in der Kälte spröde, in der Glühhitze etwas dehnbar, ERDMANN; nach (5) erhaltenes gibt zuerst dem Hammer nach, zerspringt dann in Stücke von starkglänzendem grobkörnigen Bruche, BRUNNER; es ist spröde, GEITNER (*Schw.* 48, 147). — Die Farbe des Nickels ist silberweifs ins Stahlgraue, mit starkem Glanze. — Es lässt sich nach RICHTER schweifsen, nach TOURTE jedoch nur unvollkommen. — Das nach (2) erhaltene Nickel ist wenigstens eben so strengflüssig wie Mangan. RICHTER. Das nach (1) erhaltene ist [wohl wegen Kohlengehalts] leichtflüssiger als Mangan, TUPPUTI, so leichtflüssig wie Gusseisen, ERDMANN. Das nach (1) erhaltene zieht sich beim Erstarren zusammen, so dass es [339] oben eine Vertiefung erhält. GM. — Es wird vom Magnet gezogen, und lässt sich leicht durch dieselben Mittel attractorisch machen, wie das Eisen. Seine magnetische Kraft ist nach TUPPUTI etwas schwächer, als die des Eisens; nach LAMPADIUS verhält sie sich zu letzterer = 35 : 55; nach WOLLASTON = 2 bis 3 : 8 bis 9. Es verliert den Magnetismus durch mehrmaliges Glühen. TOURTE.

Verbindungen des Nickels.

Nickel und Sauerstoff.

A. *Nickeloxydul.* NiO.

Sonst *Nickeloxyd.* — *Protoxyde de Nickel.*

Bildung. 1. Das Nickel oxydirt sich nicht an der Luft, selbst nicht an feuchter, bei der gewöhnlichen Temperatur, RICHTER; bei höherer läuft es mit verschiedenen Farben wie Stahl an, TOURTE, und überzieht sich in der Glühhitze mit einem grünlichgrauen Oxydul; bei längerem Glühen oxydirt es sich nach TUPPUTI gröfstentheils zu einer braunen, spröden Masse, die entweder ein Gemenge aus Oxydul und Metall ist, da sie noch vom Magnete gezogen wird, oder ein Suboxyd. Das bei schwacher Hitze durch Wasserstoffgas reducirte Nickel entzündet sich nach MAGNUS, nach dem Erkalten der Luft dargeboten. Auf einer durch Sauerstoffgas angefachten brennenden Kohle verbrennt das Nickel unter Aussprühen glühender Funken, TOURTE; und ein mit glühender Kohle versehener Nickeldraht zeigt im Sauerstoffgas eine kurze Zeit Verbrennen mit Funkensprühen, BERZELIUS. — Das Nickel zersetzt in der Kälte nicht das Wasser. TUPPUTI. In der Glühhitze zersetzt es den Wasserdampf sehr langsam, indem es sich mit feinkrystallisirtem hellolivengrünen Oxydul bedeckt. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 352). Es löst sich sehr langsam, unter Wasserstoffgasentwicklung in verdünnter Phosphor-, Schwefel- oder Salz-Säure zu Oxydulsalz. TUPPUTI. — 3. Salpetersäure oxydirt das Nickel sehr leicht, unter Entwicklung von Salpetergas; erhitztes Vitriolöl nach TUPPUTI höchst schwierig, unter Entwicklung schwefliger Säure. Das in diesen Fällen gebildete Oxydul vereinigt sich mit der Säure. — 4. Auch Salpeter oxydirt das glühende Nickel.

Darstellung. Durch Glühen des Oxydulhydrats oder des kohlensauren Oxyduls bei abgehaltener Luft. Das so erhaltene Oxydul hält leicht Hyperoxyd beigemengt, von welchem es durch einen Strom von Wasserstoffgas bei 100° befreit wird. Erdmann.

Eigenschaften. Hellolivengrüne, kleine Krystalle, Regnault, s. o.; grünlichgraugelbes Pulver, Erdmann; durch Weifsglühen erhalten: olivengrünes Pulver, Berthier. Schwarzgrau. Tupputi. Nicht magnetisch. ⌈Spec. Gew. des krystallisirten=6,605. Genth (*Pogg.* 74, 439). L.⌉

[340]			Klapproth.	Richter.	Thomson.	Rothoff.	Tupputi.	Proust.	Lassaigne.
Ni	29,5	78,67	77	77,82	78	78,555	78,7	80	83,33 . .
O	8	21,33	23	22,18	22	21,445	21,3	20	16,66 . .
NiO	37,5	100,00	100	100,00	100	100,000	100,0	100	99,99 . .

Zersetzungen. Durch Glühen mit Kohle, mit Kohlenoxydgas, mit Wasserstoffgas, oder mit Kalium oder Natrium (etwas über dem Schmelzpuncte dieser Metalle, unter lebhafter Lichtentwicklung) zu Metall; durch Erhitzen mit Schwefel zu Schwefelmetall. — Das Nickeloxydul wird bei derselben Hitze durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt, bei welcher es sich im Wasserdampf oxydirt. Despretz. Auch ein Gemenge von gleichen Maafsen Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas reducirt das Nickeloxydul zu Metall, und ist ohne Wirkung auf das Metall. Laurent. Richter fand, dass das Nickeloxydul im Porcellanofen zu Metall reducirt wird, und zählte daher das Nickel zu den edlen Metallen. Aber die von mir geäufserte Vermuthung, dass die Reduction dem im Porcellanofen verbreiteten Kohlenoxydgase zuzuschreiben sei, wurde durch Liebig u. Wöhler (*Pogg.* 21, 584) und Laurent (*Ann. Chim. Phys.* 65, 425) bestätigt. — Mit viel kohlensaurem Natron in der innern Löthrohrflamme zieht sich das Oxydul unter Reduction in die Kohle, und lässt sich durch Zerreiben und Schlämmen der Kohle in silberweifsen magnetischen Theilchen erhalten; bei wenig kohlensaurem Natron bleibt das reducirte Nickel auf der Kohle, durch Waschen vom kohlensauren Natron zu befreien. Berzelius.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Nickeloxydulhydrat.* — Durch Zersetzung eines aufgelösten Nickelsalzes mittelst Kali's oder Natrons; durch Erhitzen der unlöslichen Nickelsalze mit wässrigem Kali oder Natron, und Ausziehen des mitniedergefallenen Alkali's durch kochendes Wasser; durch Erhitzen des Nickeloxydul-Ammoniaks. — Erscheint meistens in apfelgrünen, voluminosen Flocken; fast geschmacklos; ein wenig in Wasser löslich. Tupputi. — Verliert sein Wasser bei stärkerem Erhitzen, nicht beim Kochen mit Wasser. Proust (*A. Gehl*, 6, 580).

			Proust.
NiO	37,5	80,64	78
HO	9	19,36	22
NiO,HO	46,5	100,00	100

⌈Nach Schaffner enthält das Nickeloxydulhydrat nur 76 Proc. Nickeloxydul und seine Formel ist 4 NiO + 5Aq. (*Ann. Pharm.* 51, 179.) W.⌉

b. Mit Säuren zu *Nickeloxydulsalzen.* Die Affinität des Oxyduls zu den Säuren ist beträchtlich, doch geringer, als die des Kobaltoxyduls. Man erhält die Salze durch Auflösen des Metalls und Hyperoxyds in stärkeren Säuren, durch Behandeln des reinen, gewässerten oder kohlensauren Oxyduls mit Säuren, durch doppelte Affinität u. s. w. In kochender Salmiaklösung löst sich das Nickeloxydul unter Ammoniakentwicklung. Demarçay. Die Nickelsalze sind im entwässerten Zustande meistens gelb oder fahlgelb, im wasserhaltenden smaragd- und apfel-grün, wenn

nicht die Säure eine besondere Farbe besitzt. Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge färben sich bei jedesmaligem Erwärmem gelb. Die löslichen röthen, auch in völlig gesättigtem Zustande, schwach Lackmus, schmecken süfslich herb, hintennach metallisch, und wirken brechenerregend; die unlöslichen schmecken weniger metallisch. — [341] Die Nickelsalze verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn sie flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch nur schwierig. Vor dem Löthrohr mit Flüssen verhalten sie sich wie das Oxydul. — Ueberschüssiges Zinkpulver fällt aus kochendem salz- oder schwefelsaurem Nickeloxydul (sowie Kobaltoxydul) unter Wasserstoffgasentwicklung alles Metall als schwarzes magnetisches Pulver. BECQUEREL. Zink fällt aus Nickelsalzen unter Entwicklung von Wasserstoffgas grüne Flocken, bis sich ein Nickeloxydul-Zinkoxydsalz gebildet hat. TUPPUTI. Auch mit Kadmium und Zinn erhielt FISCHER (*Pogg.* 9, 265; 22, 495) grüne schleimige Flocken, jedoch nicht bei Anwendung von salpetersaurem Nickeloxydul.

Hydrothion fällt aus den Lösungen des Oxyduls in stärkeren Mineralsäuren blofs dann etwas gewässertes Schwefelnickel mit schwarzer Farbe, wenn die Säure möglichst gesättigt ist; der geringste Säureüberschuss hindert die Fällung. Aus pflanzensauren Nickelsalzen, wie aus essigsaurem, fällt Hydrothion das meiste Nickel. Essigsaures Nickeloxydul wird durch Hydrothion völlig gefällt. ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* 69, 285). Die Fällung ist nicht ganz vollständig, und hört auf, sobald die Essigsäure zu stark vorwaltet. Mineralsaure Nickelsalze, durch essigsaures Natron in essigsaures Nickeloxydul verwandelt, werden durch Hydrothion ebenfalls gröfstentheils gefällt. Das einmal gefällte Schwefelnickel löst sich in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren nur sehr wenig wieder auf, in concentrirten, in der Kälte, etwas mehr, in verdünnter Essigsäure nicht, oder kaum merklich. Daher geben stark angesäuerte Nickelsalze schon mit sehr wenig Hydrothionalkali einen bleibenden Niederschlag. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 123). — Hydrothionalkalien fällen die Nickelsalze vollständig; überschüssiges Hydrothion-Ammoniak behält, wenigstens anfangs, etwas Schwefelnickel mit dunkler Farbe gelöst. Im Verhältniss, als durch Luftzutritt das Hydrothion-Ammoniak in hydrothioniges übergeht, lässt es Schwefelnickel fallen, welches wahrscheinlich mehr als 1 At. Schwefel hält, und daher in Hydrothion-Ammoniak nicht löslich ist. Daher gibt mit Ammoniak übersättigtes Chlornickel mit Hydrothion-Ammoniak anfangs eine schwarze [braune] Flüssigkeit, die sich an der Luft langsam klärt (mit Essigsäure sogleich). Hydrothion-Ammoniak, welches hydrothioniges, z. B. BEGUINS Geist, beigemischt enthält, fällt saure und ammoniakalische Nickellösungen sogleich vollständig, so dass man ein farbloses Filtrat erhält. WACKENRODER. — Auch gewässertes Schwefelmangan und Schwefelkobalt fällt aus den Nickelsalzen gewässertes Schwefelnickel. ANTHON.

Ammoniak trübt bei kleinen Mengen selbst die neutralen Nickelsalze nur sehr wenig, und führt die grüne Farbe der Lösung, im Verhältnisse, als es zugefügt wird, immer mehr in Blau, dann in Violett über. In der violetten Flüssigkeit ist Nickeloxydul-Ammoniak neben einem anderen Ammoniaksalze anzunehmen; so lange das Ammoniak noch weniger beträgt, als zur Sättigung der im Nickelsalze enthaltenen Säure sowohl, als des Nickeloxyduls erforderlich ist, enthält die Flüssigkeit wahrscheinlich, neben Nickeloxydul-Ammoniak und Ammoniaksalz, noch eine gewisse Menge unzersetztes Nickelsalz. Die blaue Flüssigkeit setzt an der Luft, im Verhältnisse, als sie Ammoniak verliert und Kohlensäure aufnimmt, eine grüne Verbindung von Kohlensäure, Nickeloxydul und Ammoniak ab. — Kali und Natron fällen aus den Nickelsalzen das Oxydul vollständig als apfelgrünes, [342] Alkali

haltendes Hydrat, in einem Ueberschusse der Alkalien nicht wieder auflöslich. — Kohlensaures Ammoniak, Kali und Natron geben einen blassgrünen, in einem Ueberschusse der letztern nur bei grofser Concentration ein wenig, in einem Ueberschusse des kohlensauren Ammoniaks dagegen leicht, und zwar mit grünblauer Farbe löslichen Niederschlag. Der Niederschlag wird beim Durchleiten von Chlor in Hyperoxydhydrat verwandelt, ohne sich zu lösen. — Kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk und kohlensaure Bittererde fällen die Nickelsalze nicht in der Kälte, aber völlig beim Kochen. Demarçay. Nach Fuchs (*Schw.* 62, 191) bewirkt der kohlensaure Kalk auch in der Hitze keine Fällung. — Kobaltoxydulhydrat schlägt aus den Nickelsalzen beim Kochen Nickeloxydulhydrat nieder. Anthon. Auch Bleioxydhydrat fällt beim Kochen das salz- oder salpeter-saure Nickeloxydul, und Zinnoxydulhydrat, sowie Quecksilberoxyd, fällt das salzsaure. Demarçay (*Ann. Pharm.* 11, 251). — Phosphorsaures Natron fällt die Nickelsalze grünweifs. — Schwefligsaures Kali (nicht Ammoniak) fällt beim Kochen einen Theil des Oxyduls als basisches Salz. Berthier.

Kleesäure (nicht kleesaures Kali) fällt aus den Nickelsalzen allmälig fast alles Oxydul als grünweifses pulvriges kleesaures Salz. — Blausäure fällt aus den Lösungen in schwächeren Säuren das Nickeloxydul vollständig als grünweifses pulvriges Cyannickel. Sie fällt das essigsaure Salz völlig; die mineralsauren theilweise, und das schwefelsaure Nickeloxydul-Kali gar nicht, aber bei Zusatz von essigsaurem Natron vollständig; in letzterem Falle jedoch löst überschüssige Blausäure den Niederschlag wieder auf. Cyankalium fällt alle Nickelsalze, aber sein Ueberschuss klärt sie wieder. — Einfach-Cyaneisenkalium erzeugt einen grünweifsen, und Anderthalb-Cyaneisenkalium einen gelbgrünen, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. — Galläpfeltinctur gibt nicht mit schwefel- oder salz-saurem, aber mit essigsaurem Nickeloxydul einen dicken braungelben Niederschlag.

Die nicht in Wasser löslichen Nickelsalze lösen sich meistens in Salz- oder Schwefel-Säure. — Die Nickelsalze bilden Doppelsalze mit vielen Salzen des Ammoniaks, Kali's und Natrons.

c. Mit Ammoniak, den fixen Alkalien, den Erden und mehreren schweren Metalloxyden, wie Bleioxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd u. s. w., sofern nach Berzelius die in Wasser gelösten fixen Alkalien aus Nickeloxydul-Ammoniak ein Nickeloxydul-Alkali niederschlagen, und sofern beim Uebersättigen einer sauren Auflösung von Nickeloxydul und Bittererde, Alaunerde, Bleioxyd, Eisenoxydul oder Eisenoxyd mit überschüssigem Ammoniak, dieses nicht alles Nickeloxydul wieder zu lösen vermag.

B. *Nickelhyperoxyd.* Ni^2O^3.

Peroxyde de Nickel. — Die Nickelschwärze ist vielleicht unreines Nickelhyperoxyd.

[343] *Darstellung.* 1. Man erhitzt nicht bis zum Glühen das salpetersaure Oxydul. Berzelius. — 2. Man erhitzt gelinde an der Luft das kohlensaure Oxydul. Proust.

Schwarzes Pulver, nach Herapath von 4,846 spec. Gewicht.

			ROTHOFF.	LASSAIGNE.
2Ni	59	71,08	70,95	71,43
3O	24	28,92	29,05	28,57
Ni^2O^3	83	100,00	100,00	100,00

Verwandelt sich in der Glühhitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Oxydul; löst sich in Salpeter- und Schwefel-Säure unter Entwicklung von Sauerstoffgas, in Salzsäure unter Abscheidung von Chlor, in wässrigem Ammoniak unter Entwicklung von Blasen Stickgases als Oxydul auf. PROUST, WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 13, 259).

Nickelhyperoxydhydrat. — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat, oder kohlensaures Nickeloxydul (mit trocknem Oxydul geht es schwieriger) längere Zeit Chlorgas. PROUST, LASSAIGNE. Ein Drittel des Nickels löst sich dabei als Chlornickel: $3NiO + Cl = Ni^2O^3 + NiCl$. — 2. Man erwärmt einen dieser Körper mit wässrigem Chlorkalk, PROUST, BÖTTGER, oder Chlornatron, DEMARÇAY. Auch wässriges Brom gibt mit dem Oxydul Bromnickel und Hyperoxyd, BALARD; und im Kreise einer aus wenigstens 100 Plattenpaaren bestehenden Volta'schen Säule setzt sich aus Nickelsalzen am +Pol etwas Hyperoxyd [Hydrat?] ab, FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 219).

Schwarze Masse von glänzendem muschligen Bruche; in Wasser vertheilt, erscheint es dunkelbraun.

			WINKELBLECH.
2Ni	59	53,64	53,84
3O	24	21,82	22,03
3HO	27	24,54	24,13
$Ni^2O^3,3HO$	110	100,00	100,00

Das Hydrat lässt beim Glühen Oxydul, unter Verlust von Sauerstoff und Wasser. Es wird von allen Säuren unter heftiger Einwirkung schnell als Oxydul gelöst; mit kalter wässriger Kleesäure zerfällt es schnell in kohlensaures Gas und grünes pulvriges kleesaures Nickeloxydul. WINKELBLECH. — Es lässt sich mit Kali- oder Natron-Lauge ohne Zersetzung kochen; aber beim Kochen mit reinem Wasser, oder Wasser, welches eine Spur Säure enthält, entwickelt es Sauerstoffgas unter lebhaftem Aufbrausen. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 254).

Nickel und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Nickel.* — a. Hierher gehört das beim Nickel beschriebene, nach (1) durch Reduction des Nickeloxyduls mittelst Kohle erhaltene Nickel. — b. Nickel, auf Kohle vor dem Knallgasgebläse geschmolzen, nimmt Kohle auf, und wird dadurch spröde und messinggelb, bleibt jedoch magnetisch. DÖBEREINER (*N. Tr.* 4, 1, 293). — c. Der magnetische Rückstand vom Glühen des Cyannickels ist entweder ein Gemeng oder eine Verbindung von Nickel und Kohlenstoff. — d. *Nickelgraphit.* — Bei der Reduction des Nickels mittelst der Kohle [344] zeigt sich der Metallklumpen mit zart krystallischen, stahlgrauen, abfärbenden, fettig anzufühlenden, nicht in Salpetersäure löslichen Schuppen bedeckt. WILL. ROSS u. IRVING (*Ann. Phil.* 18, 62 u. 149). Wohl reiner Kohlenstoff.

B. *Kohlensaures Nickeloxydul.* — [a. *Basisch.* — *a. Nickelsmaragd.* — Findet sich als stalactitische Kruste auf Chromeisenstein von Texas, in Lancaster-County in Pennsylvanien, und ist den amerikanischen Mineralogen seit 1846 unter dem Namen *grünes Chromoxyd* bekannt. Amorph, von unebenem etwas schuppigem Bruche. Härte zwischen Kalk- und Fluss-Spath. Spec. Gew. 2,57 bis 2,693. Smaragdgrün, grüngelber Strich, stark glasglän-

zend, gibt, im Kolben erhitzt, Wasser, und wird schwarzgrün. In Salzsäure leicht löslich bis auf einen Rückstand, der aus Chromeisenstein besteht. (*Sill. amer. J.* (2) 6, 243.)

	Nickelsmaragd.		SILLIMAN.
3 NiO	112,5	59,73	58,82
CO^2	22,0	11,66	11,69
6 HO	54,0	28,61	29,49
$NiO,CO^2+2(NiO,3HO)$	188,5	100,00	100,00

β. Hydronickelmagnesit. — Ein hierher gehörendes Mineral, an gleichem Fundorte auf Serpentin vorkommend. Enthält aufser den Bestandtheilen des vorhergehenden noch Bittererde. Ist nicht quantitativ untersucht. SHEPARD (*Sill. amer. J.* (2) 6, 250). W.] — Das Oxydul und sein Hydrat nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, unter grüner Färbung. PROUST. Durch Fällen eines Nickelsalzes mit kohlensaurem Alkali erhält man blass apfelgrüne Flocken, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bald eine lockere erdige blassgrüne Masse von schwach metallischem Geschmack darstellen, bald, besonders, wenn anhaltend mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde, eine dichte schwarzgrüne Masse von muschligem fettglänzendem Bruche. — Das erhaltene Salz ist immer ein basisches; aber sein Gehalt an Basis, Säure und Wasser ist sehr verschieden, je nach der Anwendung von einfach - oder zweifach-kohlensaurem Alkali, nach dem Verhältniss, der Temperatur des Gemisches und der Temperatur des Waschwassers, wie sich aus Folgendem ergibt: a. Durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt; grünweifs, zerfällt im Sonnenlichte zu einem weifsen Pulver. — b. Durch einfach-kohlensaures Kali gefällt. BERTHIER. [Beide Niederschläge wohl blofs an der Luft getrocknet.] — c. Ziemlich concentrirtes Chlornickel unter fortwährendem Sieden durch 2fach-kohlensaures Kali gefällt. Der gallertartige Niederschlag schrumpft nach dem Auswaschen mit warmem Wasser beim Trocknen stark zusammen, ist grün mit eingesprengten weifsen Puncten. Bei 100° im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. — d. Die verdünnte Lösung, kochend mit etwas überschüssigem einfach-kohlensaurem Kali gefällt. Ein Theil *α* mit kaltem, ein anderer *β* mit kochendem Wasser gewaschen; ebenso getrocknet. — e. Eine ziemlich concentrirte Lösung, kochend mit 2mal soviel einfach-kohlensaurem Kali gefällt, als zur Fällung nöthig wäre; der lufttrockne Niederschlag verliert beim Trocknen im Vacuum nichts mehr an Gewicht. — f. Wie bei d, aber die Lösung sehr verdünnt und der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen; wie oben getrocknet. — g. Die mäfsig concentrirte Lösung durch einfach-kohlensaures Kali gefällt, den Niederschlag blofs an der Luft getrocknet. SETTERBERG (*Pogg.* 19, 56).

	a	b	c	d, α	d, β	e	f	g
NiO	48,3	47,5	67,47	69,50	71,60	73,69	81,58	68,78
CO^2	21,0	14,0	14,89	5,15	5,23	11,06	2,99	3,17
HO	30,7	38,5	17,64	25,35	23,17	15,25	15,43	28,05
	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[h. Beim Vermischen der Lösungen gleicher Atomgewichte von kohlensaurem Natron und schwefelsaurem Nickeloxydul in der 6fachen Menge Wasser, erhielt ROSE einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 100° mit dem von SETTERBERG bei c. erhaltenen fast übereinstimmte, und sich durch $5NiO,2CO^2 + 5Aq = 2(NiO,CO^2) + 3(NiO,HO) + 2Aq$ ausdrücken lässt. — i. Der beim Vermischen der mit der 10fachen Menge Wasser verdünnten Lösungen in der Kälte erhaltene Niederschlag hatte dieselbe Zusammensetzung. — k. Wurden die bei (h) angewendeten Lösungen kochend gemischt, so wurde ein Niederschlag erhalten, der etwas Schwefelsäure enthielt und sich sonst von den vorhergehenden durch etwas geringeren Kohlensäure- und gröfseren Wasser-Gehalt unterschied. — l. Wurden die verdünnteren Lösungen (i) kochend gemischt, so entstand ein Niederschlag, in dem die Bestandtheile in keinem einfachen Verhältniss stehen. ROSE (*Pogg.* 84, 562).

				h.	i.	k.	l.
NiO	5	188	67,83	67,48	67,41	68,06	72,37
CO^2	2	44	15,91	15,77	15,77	14,31	8,40
SO^3	.	.	.	0,21	0,63	1,20	2,25
HO	5	45	16,26	16,54	16,19	16,43	16,98
$5(NiO,2CO^2) + 5 Aq$		277	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Gewässertes drittel-kohlensaures Nickeloxydul $3NiO,CO^2 + 3 Aq$ findet sich als *Nickelsmaragd* in tropfsteinartigen, amorphen, smaragdgrünen Rinden mit gelbgrünem Strich. Gibt beim Erhitzen Wasser und wird schwärzlich grau. SILLIMAN (*Sill. am. J.* (2) 6, 248).

	Berechnung.		SILLIMAN.
3NiO	112,5	59,73	58,82
CO^2	22	11,66	11,69
3HO	27	28,61	29,49
	161,5	100,00	100,00

L.]

Nickel und Boron.

Boraxsaures Nickeloxydul. — Borax schlägt aus Nickelsalzen ein blass apfelgrünes, nicht in Wasser, aber in Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure lösliches Pulver nieder. TUPPUTI; zu einem hyacinthfarbigen Glase schmelzbar, BERZELIUS. Auch sechsfach-boraxsaures Natron fällt die Nickelsalze grünlich. LAURENT.

Nickel und Phosphor.

A. *Phosphor-Nickel.* — a. *Phosphorärmeres.* — 1. Man leitet Phosphordampf über glühendes Nickel, H. DAVY; oder wirft Phosphorstücke auf glühendes Nickel, PELLETIER. — 2. Man schmelzt Nickel mit Phosphorglas und Kohlenstaub, PELLETIER; oder 6 bis 8 Th. Nickelfeile oder Nickeloxydul mit [345] 10 Th. Beinasche, 5 Quarzpulver und 1 Kohle in einem Kohlentiegel, BERTHIER. — Silberweifs, spröde, nach PELLETIER von nadelförmigem, nach LAMPADIUS und BERTHIER von blättrigem Gefüge. Viel leichtflüssiger, als Nickel, nicht magnetisch. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Phosphor.

	PELLETIER.	LAMPADIUS.
Ni	83	87
P	17	13
	100	100

b. *Drittel.* — 1. Man erwärmt Chlornickel in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas. — 2. Eben so mit Schwefelnickel. — 3. Man erhitzt drittel-phosphorsaures Nickeloxydul in einem Strom von Wasserstoffgas. — Nach (1) schwarz, nicht in Salzsäure, leicht in Salpetersäure unter Zersetzung löslich. H. ROSE (*Pogg.* 24, 332).

			H. ROSE.
3Ni	88,5	73,81	72,41
P	31,4	26,19	27,59
Ni^3P	119,9	100,00	100,00

B. *Unterphosphorigsaures Nickeloxydul.* — Die, wie beim entsprechenden Kobaltsalz, dargestellte Lösung liefert beim Verdunsten

im Vacuum minder deutliche grüne Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen. Dieselben werden beim Erhitzen in einer Retorte zuerst unter Wasserverlust gelb, entwickeln dann unter starkem Aufblähen ein nicht von selbst entzündliches, aber Silberlösung stark schwärzendes und nach dem Anzünden mit starker Phosphorflamme verbrennendes Gas, und lassen, durch schwarze Phosphorsubstanz geschwärztes, nicht in Salzsäure lösliches, phosphorsaures Nickeloxydul. H. Rose (*Pogg.* 12, 91).

C. *Phosphorigsaures Nickeloxydul.* — In Wasser gelöster und mit Ammoniak neutralisirter Dreifach-Chlorphosphor setzt beim Vermischen mit neutralem salzsauren Nickeloxydul das Salz erst nach einiger Zeit in Krystallschuppen ab. Die noch etwas grünlich gefärbte Flüssigkeit, so wie das grünliche Waschwasser, gibt beim Kochen noch einen grünen Niederschlag, bleibt aber noch etwas gefärbt. Das getrocknete Salz liefert beim Erhitzen in einer Retorte, ohne Feuerentwicklung, Wasser und phosphorfreies Wasserstoffgas. H. Rose (*Pogg.* 9, 41).

D. *Phosphorsaures Nickeloxydul.* — a. *Drittel?* — Durch Fällen der Nickelsalze mittelst halb-phosphorsauren Natrons. — Blass apfelgrüne Flocken, oder smaragdgrüne Krystallkörner. — Wird durch Glühen in Wasserstoffgas in Wasser und Phosphornickel zersetzt. Löst sich nicht in Wasser, aber in Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure.

b. *Saures.* — Concentrirte Phosphorsäure wirkt nicht auf das Metall ein, verdünnte löst es in der Wärme unter Wasserstoffgasentwicklung auf.

[346] E. *Pyrophosphorsaures Nickeloxydul.* — Wie pyrophosphorsaures Kobaltoxydul.

⌈Man zersetzt schwefelsaures Nickeloxydul durch phosphorsaures Natron. Hellgrünes Pulver, nach dem Glühen gelb. Löst sich in Mineralsäuren, pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak. Wenn das Nickel Kobalt enthielt, so wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Weingeist nur die Kobaltverbindung gefällt und das Nickelsalz bleibt in Lösung. — Löst man den Niederschlag in wässriger schwefliger Säure und kocht, so wird das Salz krystallisch gefällt; wenn er Kobalt enthielt, so fällt das Kobaltsalz zuerst nieder. Verliert nach dem Trocknen bei 100° beim Glühen 26,05 Proc. Wasser.

			Schwarzenberg.
2NiO	75,0	51,23	51,3
PO^5	71,4	48,77	48,7
2NiO,bPO^5	146,4	100,00	100,0

	Krystallisirt.		Schwarzenberg.
2NiO	75,0	37,42	
PO^5	71,4	35,63	
6HO	54,0	26,95	26,05
2NiO,bPO^5 + 6Aq	200,4	100,00	

Schwarzenberg (*Ann. Pharm.* 65, 158).

F. *Metaphosphorsaures Nickeloxydul.* — Man mischt Nickeloxydul mit überschüssiger verdünnter Phosphorsäure, verdampft zur Trockne und erhitzt im Platintiegel auf 316°. Man erhält ein grünlichgelbes Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich ist.

			MADDRELL.
NiO	37,5	34,48	34,40
PO^5	71,4	65,52	65,60
$NiO.aPO^5$	108,9	100,00	100,00

MADDRELL (*Ann. Pharm.* 61, 58). W.]

Nickel und Schwefel.

A. *Halb-Schwefelnickel.* — Man leitet über glühendes schwefelsaures Nickeloxydul Wasserstoffgas. Die Zersetzung erfolgt schnell, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Wasser, und zuletzt auch von etwas Hydrothion. 100 Th. trocknes schwefelsaures Nickeloxydul lassen 48,28 Halb-Schwefelnickel. — Blassgelb, metallisch, halbgeschmolzen, spröde; ziemlich magnetisch. — Löst sich in Salpetersäure unter Zurücklassung von Schwefel; schwierig in concentrirter Salzsäure, unter Entwicklung von Hydrothion [und Wasserstoffgas], nicht in verdünnter, selbst in der Wärme. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 65). Hierher gehört wahrscheinlich auch das von BERTHIER durch Weifsglühen von schwefelsaurem Nickeloxyd im Kohlentiegel erhaltene gelblich grauweifse, sehr glänzende, sehr spröde, sehr magnetische Schwefelnickel, von nach einer Richtung blättrigem, nach den übrigen körnigem Bruche, welches von 100 Th. trocknem schwefelsauren Nickeloxydul nur 52 betrug.

B. *Einfach-Schwefelnickel.* — Findet sich natürlich als *Haarkies.* — 1. Das Nickel verbindet sich mit dem Schwefel beim Erhitzen unter starker Feuerentwicklung. PROUST, H. ROSE. Die Verbindung erfolgt nahe über dem Schmelzpuncte des Schwefels. Nickelstaub entzündet sich beim Fallen in eine, 1 Zoll weite Glasröhre, welche mit Schwefeldampf gefüllt ist. Ein Gemenge von gleichen Atomen Nickelstaub und Schwefelmilch, in einer Glasröhre am obern Ende mit einer glühenden Kohle berührt, entzündet sich und brennt bis auf den Boden der Röhre fort. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 20, 36). — 2. Man erhitzt Nickeloxydul mit Schwefel. TUPPUTI. — 3. Man leitet über glühendes Nickeloxydul Hydrothiongas, wobei 100 Th. Oxydul 121,3 Schwefelnickel liefern. ARFVEDSON. — 4. Man glüht bei abgehaltener Luft das gewässerte Schwefelnickel. TUPPUTI.

Nach (1 u. 2) geschmolzen, speisgelb, spröde, von unebenem Bruche, nicht magnetisch. TUPPUTI, H. ROSE. Nach (3) dunkelgraues, nicht magnetisches Pulver, strengflüssiger als Halb-Schwefelnickel. ARFVEDSON. — Wird durch Glühen an der Luft in eine grüne Masse (basisch-schwefelsaures Nickeloxydul?) verwandelt. Wird durch Erhitzen in Phosphorwasserstoffgas langsam in Phosphornickel und in Hydrothiongas zersetzt, H. ROSE; nicht durch Wasserstoffgas in der Glühhitze zersetzbar, H. ROSE (*Pogg.* 4, 129), ARFVEDSON. Verliert, in einem Strom von Wasserdampf geglüht, nur sehr wenig Schwefel. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 380). Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). — Löst sich in Salpetersäure und Salpetersalzsäure, wobei der Schwefel theils abgeschieden, theils in Schwefelsäure verwandelt wird. Löst sich nicht in Salz- und Schwefel-Säure.

Der *Haarkies* findet sich in haarförmigen, regulär 6seitigen Säulen, von einem spitzen Rhomboeder abzuleiten, dessen Flächen oft die Säulen [347] beendigen. *Fig.* 151 u. 145. Spaltbar nach den Flächen des spitzen Rhomboeders. $r^3 : r^5 = 35° 52'$; spec. Gew. 5,278. MILLER (*Phil. Mag. J.* 6, 104; 20, 378). Doppelt 6seitige Pyramide, von 5,00 spec. Gew. BREITHAUPT (*Pogg.* 51, 511). Von 5,65 spec. Gew. RAMMELSBERG. Härter als Kalkspath, messinggelb ins

Speisgelbe. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Entwicklung schwefliger Säure zu einer zusammengesinterten, ductilen, magnetischen Masse von Nickel, BERZELIUS; zu einer schwarzen Perle, KOBELL; verhält sich nach der Röstung gegen Flüsse wie Nickeloxydul. Löst sich schwierig in Salpetersäure, leicht in Salpetersalzsäure.

			RAMMELSBERG. Kamsdorf.	ARFVEDSON. natürl.	E. DAVY. künstl.	PROUST. künstl.	LASSAIGNE. künstl.
Ni	29,5	64,84	61,34	64,35	66	68	70,77
Fe	.	. . .	1,73				
Cu	.	. . .	1,14				
S	16	35,16	35,79	34,26	34	32	29,23
NiS	45,5	100,00	100,00	98,61	100	100	100,00

Gewässertes Einfach-Schwefelnickel oder *Hydrothion-Nickeloxydul.* — Fällt nieder beim Vermischen der pflanzensauren und der vollkommen mit Nickeloxydul gesättigten mineralsauren Nickelsalze mit Hydrothion; beim Vermischen der sämmtlichen Nickelsalze mit Hydrothionalkalien. — Braunschwarzes Pulver; in vertheilter Gestalt grünlich. — Verwandelt sich durch Glühen unter Entwicklung von schwefligsaurem Gase [?] und sehr wenig Wasser in Schwefelnickel. TUPPUTI. Wird, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, zu basisch-[?]schwefelsaurem Nickeloxydul, TUPPUTI, unter grüner Färbung, WACKENRODER. Fällt aus schwefelsaurem Kadmiumoxyd, essigsaurem Bleioxyd, salzsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd Schwefelmetall. ANTHON. — Löst sich im noch feuchten Zustande in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER. Löst sich schwierig in Salzsäure, unter Hydrothionentwicklung, höchst wenig in Essigsäure, etwas mehr in wässrigem Ammoniak und Hydrothionalkalien, aus denen es beim Aussetzen an die Luft, oder beim Sättigen mit Essigsäure wieder niederfällt.

Das aus Nickelsalzen durch, an der Luft gelb gewordenes, Hydrothionammoniak gefällte gewässerte Schwefelnickel, mehr als 1 At. Schwefel haltend, bleibt an der Luft schwarz, löst sich sehr wenig in verdünnten Mineralsäuren, und gar nicht in Essigsäure und Hydrothionammoniak. WACKENRODER.

[C. *Vierdrittel-Schwefelnickel.* — Bildet sich bei der Zersetzung von Chlornickellösung mit Mehrfach-Schwefelkalium bei 160° in verschlossenen Gefäfsen als schwarzgraues in trockener Luft unveränderliches Pulver. SENARMONT (*N. Ann. Chim. Phys.* 30, 129.) — Nach EBBINGHAUS und SCHNABEL enthält der Kobaltkies von Müsen mehr Nickel als Kobalt und wird daher von RAMMELSBERG *Kobaltnickelkies* genannt. Seine Zusammensetzung führt zu der Formel (Ni,Co)S + 2(Ni,CO)3 S. RAMMELSBERG (*Suppl.* 4, 117).

	Berechnung.		EBBINGHAUS.	SCHNABEL.
3Ni	88,5	57,91	42,64	33,64
4S	64	42,09	42,30	41,98
Co	.	. .	11,00	22,09
Fe	.	. .	4,69	2,29
	152,5	100,00	100,00	100,00

L.]

D. *Zweifach-Schwefelnickel.* — Durch starkes Glühen von kohlensaurem Nickeloxydul mit Schwefel und kohlensaurem Kali und Auswaschen mit Wasser erhält man dunkeleisengraues, zart anzufühlendes Zweifach-Schwefelnickel. Dasselbe wird durch Chlorgas leicht in

Chlorschwefel und, 105,78 Proc. betragendes, Chlornickel zersetzt. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 75).

			FELLENBERG.
Ni	29,5	47,97	48,72
2S	32	52,03	51,28
NiS^2	61,5	100,00	100,00

[348] E. *Unterschwefligsaures Nickeloxydul.* — 1. Das Nickel löst sich in wässriger schwefliger Säure, gleich dem Zink, ohne Gasentwicklung zu schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Nickeloxydul. Beim Abdampfen der grünen Flüssigkeit erhält man zuerst Krystalle von schwefligsaurem, dann mehr gelbgrüne von unterschwefligsaurem Nickeloxydul; die übrige Mutterlauge zerfällt beim Erhitzen in schwefligsaures Gas, Schwefel, Schwefelnickel und schwefelsaures Nickeloxydul. FORDOS u. GÉLIS (*N. J. Pharm.* 4, 333). — 2. Durch Fällen des unterschwefligsauren Strontians mit schwefelsaurem Nickeloxydul, und Verdunsten des grünen Filtrats über Vitriolöl erhält man, unter geringer Zersetzung und Ausscheidung von Schwefelnickel, luftbeständige grüne Krystalle von der Form der unterschwefligsauren Bittererde. Sie verwandeln sich schon unter 100° in eine halbflüssige Masse, welche bei steigender Hitze Wasser, schweflige Säure und Schwefel entwickelt, und 32,73 Proc. reines Schwefelnickel als gelbe zusammengesinterte Masse lässt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 306).

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
NiO	37,5	26,88	26,5
S^2O^2	48	34,41	
6HO	54	38,71	
$NiO,S^2O^2 + 6Aq$	139,5	100,00	

F. *Schwefligsaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — Fällt beim Kochen der Nickelsalze mit schwefligsaurem Kali nieder, und wird beim Auswaschen noch basischer. BERTHIER.

b. *Einfach.* — Die aus der Lösung des Nickels in wässriger schwefliger Säure zuerst anschiefsenden Krystalle. s. o. Sie lassen bei heftigem Glühen 30,48 Proc. Rückstand; sie nehmen, in Wasser gelöst, 101,85 Iod auf. FORDOS u. GÉLIS.

Krystallisirt, nach FORDOS u. GÉLIS berechnet.		
NiO	37,5	30,36
SO^2	32	25,91
6HO	54	43,73
$NiO,SO^2 + 6Aq$	123,5	100,00

[Leitet man schweflige Säure durch Wasser, worin eine grofse Menge Nickeloxydul suspendirt ist, so löst sich Alles, und die Lösung gibt eine geringe Menge eines Krystallpulvers, welches in Wasser nicht mehr löslich ist, sich aber in Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure löst. Es enthält 4 At. Wasser.

			MUSPRATT.
NiO	37,5	35,55	35,52
SO^2	32,0	30,33	30,15
4HO	36,0	34,12	34,33
$NiO,SO^2 + 4Aq$	105,5	100,00	100,00

Die von diesem Salze abfiltrirte Flüssigkeit gibt im Vacuum über-Vitriolöl nach einigen Tagen tetraedrische Krystalle von schwefligsaurem Nickeloxydul mit 6 At. Wasser. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 281). **W.]**

G. *Unterschwefelsaures Nickeloxydul.* — Durch Zersetzung des unterschwefelsauren Baryts mittelst schwefelsauren Nickeloxyduls und Verdunsten des Filtrats erhält man grüne lange Säulen, welche beim Erhitzen in schwefligsaures Gas und schwefelsaures Nickeloxydul zerfallen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 295).

			RAMMELSBERG.
NiO	37,5	22,93	22,02
S^2O^5	72	44,04	
6HO	54	33,03	
$NiO,S^2O^5 + 6Aq$	163,5	100,00	

H. *Schwefelsaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — 1. Durch gelindes Glühen des Salzes b. TUPPUTI. — 2. Durch Fällen seiner wässrigen Lösung mittelst einer unzureichenden [349] Menge von fixem Alkali. BERZELIUS. — Nach (2) grünes, sehr wenig in Wasser lösliches und alkalisch reagirendes Pulver. BERZELIUS.

b. *Einfach.* — Durch Auflösen des Nickels oder des reinen oder kohlensauren Nickeloxyduls in verdünnter Schwefelsäure. — Das durch gelindes Erhitzen entwässerte Salz ist hellgelb. Wird bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, durch Säureverlust zu a, und verliert erst in der Rothglühhitze fast alle Säure. Bei dunkelm Glühen mit Kohle entwickelt es kohlensaures und schwefligsaures Gas zu gleichen Maafsen, und lässt metallisches Nickel mit sehr wenig Schwefelnickel. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 68). $NiO,SO^3 + C = Ni + SO^2 + CO^2$. — Wird an feuchter Luft grün; bildet, aus der wässrigen Lösung anschiefsend, wasserhaltige, durchsichtige, smaragdgrüne Krystalle, von 2 verschiedenen Formen. Erste Form: 2- u. 2-gliedrig, ganz wie beim Zinkvitriol; *Fig.* 73; u' : u = 91° 10'; spaltbar nach u und u'. BROOKE. — Zweite Form: 4gliedrig; *Fig.* 37; e : e'' = 139° 17½', MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 144); p : s = 126° 24'; p : e = 110° 40'; p : Fläche zwischen e und e' = 117° 37'; spaltbar nach p und q. BROOKE. Die zweite Form bildet sich vorzüglich aus der, überschüssige Säure haltenden, Mutterlauge; durch Auflösen dieser Krystalle in reinem Wasser und Krystallisiren erhält man Krystalle von der ersten Form; umgekehrt liefern die rhombischen Krystalle, in Wasser gelöst, welches ihr halbes Gewicht Vitriolöl hält, und zwischen 15 und 18° verdunstet, zuerst rhombische, hierauf quadratische. Die rhombischen verlieren an der Luft gegen 1 At. Wasser, die quadratischen, in welchen einige Procent Wasser durch einige Procent Schwefelsäure vertreten sind, nicht. BROOKE u. R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 22, 437; Ausz. *Pogg.* 6, 193), R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 4, 288). — Aus einer warmen Lösung schiefsen vorzugsweise quadratische Krystalle an. Bietet man 2—3 Tage lang die rhombischen Krystalle auf Papier der Sonne dar, so verwandeln sie sich, mit Beibehaltung der äufsern Form und des Wassers, in ein Aggregat von Quadratoktaedern. MITSCHERLICH.

Die Krystalle [wohl die rhombischen] haben 2,037 spec. Gewicht, KOPP; sie schmecken herb. Sie werden an der Luft durch schwaches Verwittern weifs. — Bei 103,3° verlieren sie 6 At. Wasser, und erst über 279,4° das siebente. GRAHAM. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist und Aether. Eisessig fällt das Salz aus der wässrigen Lösung vollständig. PERSOZ.

		Trocken.	Berthier.	Tupputi.
NiO	37,5	48,39	47,8	46,6
SO^3	40	51,61	52,2	53,4
NiO,SO^3	77,5	100,00	100,0	100,0

	Krystallisirt.		Tupputi.	R. Phillips. rhomb.	R. Phillips. quadr.	Mitscherlich. rhomb.	Mitscherlich. quadr. a	Mitscherlich. b	Thomson rhomb.
NiO	37,5	26,69	25,63	26,30	26,2	} 54,4			24,64
SO^3	40	28,47	29,37	28,16	30,0	}	30,14	29,88	29,20
7HO	63	44,84	45,00	45,54	43,8	45,6	. .	. .	45,99
	140,5	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0			99,83

Das von Mitscherlich untersuchte quadratische Salz a war durch Krystallisiren aus einer warmen Lösung erhalten, das Salz b durch Aussetzen des rhombischen an die Sonne.

[350] Leitet man salzsaures Gas über [trocknes?] schwefelsaures Nickeloxydul, so absorbiren 2 At. desselben unter Wärmeentwicklung 1 At. Salzsäure; es verliert dieselbe sogleich beim Erwärmen, allmälig beim Aussetzen an die Luft, und die wässrige Lösung gibt Krystalle von reinem schwefelsauren Nickeloxydul, während die Salzsäure in der Mutterlauge bleibt. Kane (*Ann. Pharm.* 19, 5).

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelnickel.* — Nickelsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium ein dunkelbraunrothes Gemisch, welches in 24 Stunden schwarze Flocken absetzt und braungelb wird. Berzelius.

Nickel und Selen.

A. *Selenigsaures Nickeloxydul.* — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. Im feuchten Zustande weifses, im trocknen apfelgrünes Pulver, nicht in Wasser löslich. — b. *Zweifach.* — Grüne, in Wasser lösliche, gummiartige Masse. Berzelius.

[Nach Muspratt fällt dagegen, beim Vermischen von selenigsaurem Kali mit schwefelsaurem Nickeloxydul, ein graues Pulver nieder, welches beim Trocknen weifs wird.

			Muspratt.
NiO	37,5	36,59	
SeO^2	56,0	54,63	
HO	9,0	8,78	9,17
$NiO,SeO^2 + Aq$	102,5	100,00	

(*Chem. Soc. Quart. J.* 64). W.]

B. *Selensaures Nickeloxydul.* — Die Krystalle sind mit denen des schwefelsauren Nickeloxyduls, Form 2, und des selensauren Zinkoxyds isomorph. *Fig.* 37. $e : e^{11} = 138° 56'$; $e : e^1 = 97° 4'$; $p : e = 110° 32'$; $q : q = 90°$; $e : q = 131° 28'$; p : Fläche zwischen e und $e^1 = 117° 54^1/_2{}'$; $p : s = 126° 50'$ u. s. w. Mitscherlich (*Pogg.* 12, 144).

Nickel und Iod.

A. *Iod-Nickel.* — 1. Man erhitzt, durch Wasserstoffgas reducirtes, pulvriges Nickel mit Iod in einer Glasröhre, oder leitet über dasselbe Ioddampf. Bei starkem Glühen des so erhaltenen eisenschwarzen, blättrigen Gemenges von Iodnickel, Nickel und, durch Luftzutritt erzeugtem, Nickeloxydul sublimirt sich das reine Iodnickel. Zusammenhängendes Nickel wirkt auch in der Wärme nicht merklich auf Iod. — 2. Die

Lösung des Nickeloxyduls in wässrigem Hydriod lässt beim Abdampfen einen schwarzen metallglänzenden Rückstand, der sich beim Glühen bei abgehaltener Luft ohne Schmelzung und Zersetzung sublimirt.

Das nach (1) oder (2) erhaltene sublimirte Iodnickel erscheint in stark glänzenden eisenschwarzen Blättchen, dem Eisenglimmer ähnlich, fettig anzufühlen. — Sublimirt man es bei Luftzutritt, so bleibt etwas graugrünes Nickeloxydul, frei von Iod. ERDMANN. LASSAIGNE erhielt beim Erhitzen des Nickels mit Iod eine braune, schmelzbare, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Masse.

			ERDMANN.	LASSAIGNE.
Ni	29,5	18,97	18,56	23,81
J	126	81,03	81,44	76,19
NiJ	155,5	100,00	100,00	100,00

Gewässertes Iodnickel oder *Hydriod-Nickeloxydul.* — Das Iodnickel wird an der Luft bald feucht, und bildet mit wenig Wasser eine rothbraune, mit mehr eine grüne Lösung. [351] Diese bis zur Syrupdicke abgedampft, liefert blaugrüne, an der Luft schnell zerfliefsende Säulen. — Die wässrige Lösung vermag, unter braunrother Färbung, viel Iod zu lösen, welches beim Kochen entweicht. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 7, 254).

	Krystallisirt.		ERDMANN, ungefähr.
NiJ	155,5	74,22	72,82
6HO	54	25,78	27,18
NiJ,6Aq	209,5	100,00	100,00

Den von ERDMANN untersuchten Krystallen hing noch etwas Mutterlauge an.

B. *Gewässertes Nickeloxydul-Iodnickel* oder *Zehntel-Hydryod-Nickeloxydul?* — 1. Kocht man gröfsere Mengen von wässrigem Iodnickel zur Trockne ein, so bleibt beim Wiederauflösen in Wasser eine kleine Menge dieser Verbindung als rothbraunes Pulver. Ein Theil derselben löst sich oft neben dem Iodnickel wieder auf, so dass die Lösung, statt grün, braungrün erscheint, nach Iod riecht, Stärkmehl bläut, und beim Abdampfen Iod entwickelt. — 2. Nickeloxydulhydrat, mit wässrigem Iodnickel digerirt, färbt sich unter Aufnahme des Iodnickels braunroth. — 3. Eben so mit kohlensaurem Nickeloxydul, welches dabei die Kohlensäure entwickelt. — 4. Man reibt Nickeloxydulhydrat mit weingeistigem Iod zusammen. Bei 2, 3 und 4 bleibt der Verbindung etwas freies Nickeloxydulhydrat oder kohlensaures Nickeloxydul beigemengt, auch wenn ein Ueberschuss von wässrigem Iodnickel oder Iodtinctur angewandt wird. — Das rothbraune Pulver zerfällt beim Glühen in Iod- und Wasser-Dampf und in reines Nickeloxydul. Es löst sich in Salpetersäure unter Freiwerden des Iods. Es tritt an kochendes Kali alles Iod ab, während schmutziggrünes Oxydulhydrat bleibt. Unter wässrigem Ammoniak färbt es sich, ohne bedeutende Lösung, schmutziggrün, doch nimmt das Ammoniak Iod auf, und färbt sich blau. Durch kochenden Weingeist wird es in grünes Oxydulhydrat verwandelt. In Essigsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe; mit kochender wässriger Kleesäure liefert es kleesaures Nickeloxydul. ERDMANN.

			ERDMANN (2).	
NiJ	155,5	24,76	23,17 bis	24,9
9NiO	337,5	53,74	52,80	54,7
15HO	135	21,50	24,00	20,4
NiJ,9NiO + 15Aq	628	100,00	99,97	100,0

C. *Iodsaures Nickeloxydul.* — Iodsaures Kali fällt nicht die Nickelsalze. PLEISCHL. — Man löst frischgefälltes Nickeloxydulhydrat in wässriger Iodsäure, dampft ab und erkältet. — Hellgrünes Krystallpulver, welches bei 100° sein Wasser verliert, dann bei weiterem Erhitzen Ioddampf und Sauerstoffgas entwickelt, und reines Oxydul lässt. Es löst sich in 120,3 Th. Wasser von 15°, in 77,35 kochendem. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 562).

	Krystallpulver.		RAMMELSBERG.
NiO	37,5	17,65	17,88
JO^5	166	78,12	78,01
HO	9	4,23	4,11
NiO,JO^5 + Aq	212,5	100,00	100,00

[352] **Nickel und Brom.**

A. *Brom-Nickel.* — Dunkelglühende Nickelfeile verschluckt den Bromdampf, wird bräunlich, bei stärkerem Erhitzen dem Musivgold ähnlich, und sublimirt sich bei heftigem Rothglühen zum Theil in gelben, glimmerähnlichen Schuppen. — Das Bromnickel zerfällt bei starkem Rothglühen an der Luft in Bromdampf und Nickeloxydul. Es wird durch erhitzte Salpetersäure zersetzt, und lässt beim Abdampfen und Glühen Nickeloxydul. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 389; auch *J. Pharm.* 16, 655).

			BERTHEMOT.
Ni	29,5	27,34	27,09
Br	78,4	72,66	72,91
NiBr	107,9	100,00	100,00

Gewässertes Bromnickel oder *Hydrobrom-Nickeloxydul.* — 1. Das Bromnickel zerfliefst an der Luft und löst sich in Wasser, nach der Sublimation langsamer. — 2. Man digerirt Nickel mit Brom und Wasser. BERTHEMOT. — Die erhaltene grüne Lösung wird beim Abdampfen bräunlich, und liefert kleine schmutzig-weifse, sehr zerfliefsliche Nadeln. BERTHEMOT. Die Krystalle haben dieselbe grüne Farbe, wie andere Nickelsalze, werden in der Glocke über Vitriolöl unter Wasserverlust gelb, und verlieren bei 200° allmälig 20,15 Proc. Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 243). — Die wässrige Lösung setzt an der Luft einige Flocken von Nickeloxyd ab; beim Abdampfen lässt sie röthliches Bromnickel. BERTHEMOT.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
NiBr	107,9	79,98	79,85
3HO	27	20,02	20,15
NiBr,3Aq	134,9	100,00	100,00

Das Bromnickel löst sich in Salzsäure, Ammoniak, Weingeist und Aether. BERTHEMOT.

B. *Bromsaures Nickeloxydul.* — Man fällt schwefelsaures Nickeloxydul durch bromsauren Baryt, und verdunstet das Filtrat unter einer Vitriolöl-haltenden Glocke. — Schöne regelmäfsige Oktaeder. — Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen zuerst Wasser, dann, unter lebhafter Zersetzung, Brom und Sauerstoffgas, und lassen 16,47 Proc. Nickeloxydul. Sie lösen sich in 3,58 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 69).

	Trocken.			Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
NiO	37,5	24,05	NiO	37,5	17,86	16,47
BrO^5	118,4	75,95	BrO^5	118,4	56,41	
			6HO	54	25,73	
NiO,BrO^5	155,9	100,00	+ 6Aq	209,9	100,00	

Nickel und Chlor.

A. *Einfach-Chlor-Nickel.* — 1. Feinzertheiltes Nickel verbrennt bei schwachem Glühen in einem Strom von trocknem Chlorgase unter starkem Feuer zu gelben, dem Musivgold [353] ähnlichen, Krystallschuppen. H. ROSE (*Pogg.* 20, 156). Auch erhält man durch Zersetzung des Schwefelnickels mit Chlorgas neben Chlorschwefel, gröfstentheils sublimirtes, Chlornickel. FELLENBERG. — 2. Durch Abdampfen der wässrigen Lösung des Chlornickels oder salzsauren Nickeloxyduls bis zur völligen Trockne. PROUST. Das so durch Abdampfen erhaltene Chlornickel lässt sich durch Glühen in einer Retorte in sublimirtes verwandeln. Hierbei entwickelt sich etwas Chlor, durch den Sauerstoff der Luft freigemacht. Die sich erhebenden Flittern fliegen in der Retorte umher; bei anhaltendem Glühen sublimirt sich alles Chlornickel, bei kürzerem bleibt auf dem Boden eine dem Musivgold ähnliche Masse, viel kleine Krystalle und an den Wandungen graue Wärzchen von Nickeloxydul haltend. ERDMANN.

Das sublimirte Chlornickel erscheint in zarten, talkartig anzufühlenden, im Einzelnen blassgelben, in Masse goldgelben glänzenden Krystallschuppen. PROUST, BUCHOLZ, ERDMANN, FELLENBERG. Das durch Abdampfen erhaltene ist eine braungelbe erdige Masse. PROUST, ERDMANN. — Das Chlornickel lässt sich wiederholt sublimiren, wobei es keine Schmelzung erleidet. Im luftleeren Raume erfolgt die Sublimation ohne alle Zersetzung; bei der Sublimation in lufthaltenden Gefäfsen entwickelt sich, wie auch PROUST und BUCHOLZ fanden, etwas Chlor, und es zeigen sich an den Glaswandungen gsaue Wärzchen von Nickeloxydul. ERDMANN. Bei längerem gelinden Glühen an der Luft geht daher das Chlornickel in ein graugrünes Pulver von chlorfreiem Nickeloxydul über. ERDMANN. — Das Chlornickel wird in der Hitze durch Wasserstoffgas sehr leicht zu Metall reducirt; durch Phosphorwasserstoffgas wird es, so leicht, wie Chlorkupfer, in Phosphornickel und salzsaures Gas zersetzt; durch Schmelzen mit Phosphor in Phosphornickel und Chlorphosphor. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). — Das sublimirte Chlornickel wird nur bei längerem Kochen mit Kalilauge völlig in grünes Nickeloxydulhydrat verwandelt. In Ammoniak löst es sich, auch bei völlig abgehaltener Luft, langsam, aber vollständig mit blauer Farbe. ERDMANN. Einige nicht ganz richtige Beobachtungen von BUCHOLZ veranlassten ihn zu der Ansicht, das sublimirte Chlornickel halte weniger Chlor, als das durch Abdampfen dargestellte. Andrerseits nimmt LASSAIGNE nach seiner Analyse

mehr als 1 At. Chlor auf 1 Nickel darin an. Beide Ansichten werden durch die oben angeführten Beobachtungen ERDMANNS und dessen hier folgende Analysen widerlegt.

			ERDMANN.		BERTHIER.	LASSAIGNE.	
			Sublimirt.	Durch Abdampfen.		Sublimirt.	Durch Abdampfen.
Ni	29,5	45,45	45,25	45,33	45,3	33,33	52,63
Cl	35,4	54,55	54,75	54,67	54,7	66,67	47,37
NiCl	64,9	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

Gewässertes Chlornickel oder *salzsaures Nickeloxydul*. — 1. Das durch Abdampfen erhaltene Chlornickel zieht aus der Luft schnell Wasser an, unter erst citronengelber, dann grüner Färbung; es löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. War zu stark abgedampft, so bleiben Flocken von [354] Nickeloxydul ungelöst. ERDMANN. Das sublimirte Chlornickel färbt sich an der Luft in 2 Tagen hellgrün, und löst sich dann leicht in Wasser. PROUST, H. ROSE. War es aber nicht zuvor der Luft ausgesetzt, so löst es sich sehr langsam, FELLENBERG, nur bei fortgesetztem Kochen mit Wasser, und selbst in heifser Salzsäure nur schwierig, PROUST. — 2. Dieselbe Flüssigkeit entsteht durch Lösen des Nickels in Salpetersalzsäure (in Salzsäure löst es sich sehr langsam), oder des Oxyduls, Oxydulhydrats oder kohlensauren Oxyduls in Salzsäure bis zur Sättigung. — Durch Abdampfen und Erkälten der Lösung erhält man körnige, grasgrüne Krystalle, wie es scheint, kurze 4seitige Säulen, welche an der Luft zerfliefsen, oder schwach verwittern, je nach dem Feuchtigkeitszustande derselben, und sich in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Th. kaltem Wasser und auch in Weingeist lösen. TUPPUTI. Die Lösung zerfällt mit unterchloriger Säure in Chlorgas und niederfallendes Hyperoxyd. BALARD.

	Krystallisirt.		PROUST.
NiCl	64,9	44,48	45
9 HO	81	55,52	55
NiCl,9Aq	145,9	100,00	100

B. *Gewässertes Nickeloxydul-Chlornickel* oder *basisch-salzsaures Nickeloxydul*. — Schwer in Wasser löslich, geröthetes Lackmuspapier bläuend. BERZELIUS.

[C. *Chlorsaures Nickeloxydul*. — $NiO,ClO^5 + 6Aq$. — Krystallisirt in schönen tiefgrünen regulären Oktaedern. Zerfliefslich, in Weingeist löslich. Zerfällt beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und ein Gemenge von Chlornickel und Nickel. Bei stärkerer Hitze bleibt reines Nickel zurück. WÄCHTER (*Ann. Pharm.* 52, 233). W.]

Nickel und Fluor.

Fluornickel und *Nickeloxydul-Fluornickel* verhalten sich wie die entsprechenden Kobaltsalze, nur dass sie statt roth blassgrün sind. BERZELIUS.

Nickel und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Nickel?* — Nach dem Verfahren, wie es bei Stickstoffzink (III, 32) angegeben ist, erhält man wenig schmierige Materie. GROVE.

B. *Salpetersaures Nickeloxydul.* — a. *Basisch.* — Durch Erhitzen des einfach-sauren Salzes bis zu einem gewissen Puncte. — Gelbgrünes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Enthält 88 Oxydul auf 12 Säure. PROUST.

b. *Einfach.* — Das Metall löst sich schnell in der Salpetersäure unter Salpetergas- und Wärme-Entwicklung auf. — Das entwässerte Salz ist gelb. — In der Hitze wird es erst zu basischem Salze, dann nach PROUST zu Oxydul, oder, nach BERZELIUS, beim gelinden Erhitzen zu Hyperoxyd. — In Verbindung mit Wasser bildet es smaragdgrüne, 8seitige Säulen, TUPPUTI, rhomboidale Krystalle, BERGMAN, welche das Wasser durch Erhitzen verlieren, an der Luft, je nach ihrem Gehalt an Feuchtigkeit, schwach verwittern oder stark zerfliefsen, und in 2 Th. kaltem Wasser und auch in Weingeist löslich sind. TUPPUTI.

[355]

Trocken.			Krystallisirt. Berechnung nach MILLON.			PROUST.
NiO	37,5	40,98	NiO	37,5	25,78	25
NO^5	54	59,02	NO^5	54	37,11	55
			6HO	54	37,11	20
NiO,NO^5	91,5	100,00	+ 6Aq	145,5	100,00	100

C. *Nickeloxydul-Ammoniak.* — Wässriges Ammoniak löst das trockne Oxydul sehr langsam, das Hyperoxydhydrat, unter Entwicklung von Stickgas, etwas schneller, das Oxydulhydrat sehr schnell, doch so, dass einige grüne Flocken übrig bleiben. — Die Flüssigkeit ist bei vorwaltendem Ammoniak violblau, bei mehr Oxydul lavendelblau, bei vollkommener Sättigung mit Oxydul lasurblau. — Wird durch Erhitzen, unter Verflüchtigung des Ammoniaks, zersetzt, und lässt Nickeloxydulhydrat in Krystallkörnern fallen. — Setzt an der Luft grüne Flocken von kohlensaurem Nickeloxydulammoniak mit vorwaltendem Oxydul ab, bis die Flüssigkeit, durch Verlust sämmtlichen Nickels, gänzlich entfärbt ist. Nur bei Gegenwart einer stärkeren Säure bleibt Nickeloxydul in Form eines grünen Doppelsalzes gelöst. TUPPUTI. Die fixen Alkalien fällen daraus eine Verbindung von Nickeloxydul und fixem Alkali.

D. *Kohlensaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — a. *Mit vorwaltendem kohlensauren Ammoniak.* — Kohlensaures Nickeloxydul löst sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak mit grünblauer Farbe.

b. *Mit vorwaltendem kohlensauren Nickeloxydul.* — Bildet sich beim Aussetzen des wässrigen Nickeloxydulammoniaks und der so eben erwähnten Flüssigkeit a an die Luft in blassgrünen, unlöslichen Flocken. TUPPUTI.

E. *Phosphorsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Die Lösung des phosphorsauren Nickeloxyduls in Ammoniak, so lange gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, setzt blass apfelgrüne Flocken ab, welche neben Phosphorsäure und Nickeloxydul auch Ammoniak halten. TUPPUTI. Weingeist schlägt aus der Lösung des phosphorsauren Nickeloxyduls in Ammoniak ein hellblaugrünes, ebenfalls Ammoniak haltendes Pulver nieder, und, wenn man den Weingeist über die ammoniakalische Lösung schichtet, Krystallkörner. ERDMANN. — Die Lösung des metaphosphorsauren Nickeloxyduls lässt an der Luft alles Nickel

fallen, als erst graulichen, dann schön grünen Niederschlag. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 56, 333).

F. *Hydrothion-Nickeloxydul-Ammoniak.* — Gewässertes Schwefelnickel löst sich wenig in Ammoniak und in Hydrothion-Ammoniak mit gelbbrauner Farbe.

G. *Unterschwefligsaures* und *Nickeloxydul-Ammoniak.* — Man übersättigt die concentrirte Lösung des unterschwefligsauren Nickeloxyduls mit Ammoniak, versetzt das blaue Gemisch mit absolutem Weingeist, wäscht das gefällte blaue [356] Krystallmehl mit Weingeist, presst es zwischen Papier aus, und bewahrt es schnell in gut verschlossenen Flaschen. An der Luft wird es schnell grün. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 306).

			Rammelsberg.
$2NH^3$	34	19,59	21,98
NiO	37,5	21,62	21,27
S^2O^2	48	27,67	
$6HO$	54	31,12	
$2NH^3 + NiO,S^2O^2 + 6Aq$	173,5	100,00	

H. *Unterschwefelsaures Nickeloxydul mit Ammoniak.* — Fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des unterschwefelsauren Nickeloxyduls mit Ammoniak als blaues Krystallmehl nieder, welches durch Auflösen in warmem Ammoniak und Erkälten in reineren Krystallen erhalten wird. — Schön violettblaue kleine Säulen, durch Vorherrschen von 2 Seitenflächen in Blättchen erscheinend. Entwickelt, in einer Röhre erhitzt, Ammoniak, dann schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak, und lässt ein theils gelbes, theils schwarzes Gemenge von Schwefelnickel und schwefelsaurem Nickeloxydul. Wird durch Wasser zersetzt unter Freiwerden von Ammoniak und Fällung von Nickeloxydul. Rammelsberg (*Pogg.* 58, 295).

			Rammelsberg.
$3NH^3$	51	31,78	30,09
NiO	37,5	23,36	23,36
S^2O^5	72	44,86	
$3NH^3 + NiO,S^2O^5$	160,5	100,00	

I. *Schwefelsaures Nickeloxydul mit Ammoniak.* — Trocknes schwefelsaures Nickeloxydul verschluckt 65,91 Proc. trocknes Ammoniakgas sehr rasch, unter starker Erhitzung und bedeutendem Anschwellen zu einem blass violettweifsen Pulver. Etwa noch vorhandenes Wasser wird dabei, wohl in Folge der Erhitzung, ausgetrieben. Das Pulver entwickelt bei mäfsigem Erhitzen viel Ammoniak nebst etwas schwefligsaurem Ammoniak und Wasser; der gelbe Rückstand löst sich in Wasser, bis auf etwas, als schwarzes Pulver bleibendes, reducirtes Nickel. Nach raschem Erhitzen ist der Rückstand an einigen Stellen durch reducirtes Nickel geschwärzt. Das Pulver löst sich in Wasser mit blauer Farbe unter Abscheidung von grünem Oxydulhydrat. H. Rose (*Pogg.* 20, 151).

			H. Rose.
$3NH^3$	51	39,69	39,73
NiO,SO^3	77,5	60,31	60,27
$3NH^3 + NiO,SO^3$	128,5	100,00	100,00

K. *Schwefelsaures* und *Nickeloxydul-Ammoniak.* — Die dunkelblaue Lösung des krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyduls in möglichst starkem Ammoniak setzt in der Kälte Krystalle ab; auch kann man sie im Vacuum über Vitriolöl zum Krystallisiren verdunsten, oder durch Weingeist fällen, und den hellblauen Niederschlag aus der Auflösung in [357] möglichst wenig warmem Wasser durch Erkälten krystallisiren lassen. — Durchsichtige, dunkelblaue, rectanguläre Säulen, mit 2, auf die schmalen Seitenflächen gesetzten Flächen zugeschärft. Die durch Verdunsten im Vacuum erhaltenen Krystalle sind, durch eingeschlossene Mutterlauge, mehr blaugrün gefärbt. — Die Krystalle zerfallen an der Luft oder im Vacuum zu einem hellblauen Pulver. Beim Erhitzen im Glasrohr geben sie Wasser, Ammoniak, schwefligsaures Ammoniak und ein graugrünes Pulver, wohl basisch-schwefelsaures Nickeloxydul. Sie lösen sich leicht, mit blauer Farbe in Wasser; die concentrirte Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak, und setzt grüne Flocken von Oxydulhydrat ab, welches auch nach langem Auswaschen noch Schwefelsäure hält. Unlöslich in, selbst verdünntem, Weingeist. Erdmann.

	Krystallisirt.		Erdmann.
$2NH^3$	34	26,26	23,71
NiO	37,5	28,96	28,62
SO^3	40	30,88	30,83
2HO	18	13,90	16,84
$NH^4O,NiO + NH^4O,SO^3$	129,5	100,00	100,00

L. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Durch Zusammenbringen des schwefelsauren Nickeloxyduls mit schwefelsaurem Ammoniak. Blaugrüne Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. Mitscherlich. Spec. Gew. 1,801 Thomson, 1,915 Kopp. In 4 Th. kaltem Wasser löslich. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 32).

Krystallisirt, Berechnung nach Mitscherlich.		
NH^3	17	8,61
NiO	37,5	18,99
$2SO^3$	80	40,51
7HO	63	31,89
$NH^4O,SO^3 + NiO,SO^3 + 6Aq$	197,5	100,00

M. *Iodnickel-Ammoniak.* — a. *Drittel-saures.* — Die gesättigte Lösung des Iodnickels in Wasser gibt bei der Uebersättigung mit Ammoniak weifsliche Flocken, die sich beim Erwärmen langsam, mit erst röthlicher, dann hellblauer Farbe lösen. Erdmann. Die Flocken sind hellblau, und sie lösen sich beim Erwärmen bis auf wenig grünen Rückstand. Rammelsberg. Die blaue Lösung setzt unter völliger Entfärbung beim Erkalten (oder auch bei Weingeistzusatz, Rammelsberg) die Verbindung a theils als hellblaues schweres Krystallpulver, theils in kleinen glänzenden blauen Oktaedern ab. Dieselben entwickeln beim Erhitzen Ammoniak und Salmiak, dann, unter Schwärzung, Iod, und lassen eine Verbindung von Nickeloxydul mit Iodnickel. Erdmann. Sie verlieren bei 100° nur wenig Wasser, in stärkerer Hitze Ammoniak mit etwas Wasser, und der erst rothbraune, dann schwarzgrüne, nicht geschmolzene Rückstand ist reines Iodnickel. Rammelsberg. Das Wasser ist wohl nicht wesentlich, doch lässt es sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung völlig entfernen. [358] An der Luft färbt sich die Verbin-

dung unter Verlust von Ammoniak erst grün, dann braun. In Wasser löst sie sich unter Abscheidung hellgrüner Flocken von Oxydulhydrat, die sehr wenig Iod, kein Ammoniak, halten, zu einer blauen Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit wieder Krystalle derselben Verbindung absetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 119). Sie löst sich sehr schwer in überschüssigem Ammoniak. ERDMANN.

	Krystallisirt.		ERDMANN.	ERDMANN. Nach Abzug des Wassers.
$3NH^3$	51	24,69	22,67	23,08
NiJ	155,5	75,31	75,57	76,92
HO	.	.	1,76	
$3NH^3$,NiJ	206,5	100,00	100,00	100,00

b. *Halbsaures.* — Iodnickel absorbirt nicht in der Kälte, aber bei schwachem Erwärmen Ammoniakgas, 18,151 Proc., wobei es sich erhitzt und zu einer gelbweifsen Masse aufschwillt. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
$2NH^3$	34	17,94	15,36
NiJ	155,5	82,06	84,64
$2NH^3$,NiJ	189,5	100,00	100,00

N. *Iodsaures und Nickeloxydul-Ammoniak.* — Aus der blauen Lösung des iodsauren Nickeloxyduls in Ammoniak fällt Weingeist kleine Krystalle oder ein hellblaues Krystallmehl, welche sich in der Hitze der Kobaltverbindung sehr ähnlich verhalten, und $2NH^3 + NiO,JO^5$ [oder $NH^3,NiO + NH^3,JO^5$] zu sein scheinen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 562).

O. *Bromnickel-Ammoniak.* — Gepulvertes trocknes Bromnickel verwandelt sich in Ammoniakgas in ein blassviolettes Pulver. — 2. Die concentrirte wässrige Lösung des Bromnickels mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, gibt eine blaue Flüssigkeit; aus welcher sich beim Erkalten ein hellblaues Krystallpulver von gleicher Zusammensetzung absetzt. — Die nach (1 oder 2) erhaltene Verbindung entwickelt beim Erhitzen ihr Ammoniak; sie löst sich in wenig Wasser mit blauer Farbe; aber bei weiterem Wasserzusatz fällt Oxydulhydrat nieder, und die Flüssigkeit bleibt blassblau. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 243).

			RAMMELSBERG. (1)	RAMMELSBERG. (2)
$3NH^3$	51	32,10	30,74	30,95
Ni	29,5	18,56	69,26	19,37
Br	78,4	49,34		
$3NH^3$,NiBr	158,9	100,00	100,00	

P. *Bromsaures Nickeloxydul mit Ammoniak.* — Man fällt die concentrirte Lösung des bromsauren Nickeloxyduls in Ammoniak durch Weingeist. — Blaugrünes Krystallmehl. — Dasselbe gibt beim Erhitzen unter Zischen Bromdampf, Stickgas und Sauerstoffgas, und ein Sublimat von Hydrobrom-Ammoniak, und lässt ein Gemenge von Nickeloxydul und [359] Bromnickel. Es entwickelt bei anhaltendem Kochen mit Kali alles Ammoniak. Es löst sich in Wasser dem kleinern Theil nach unzersetzt mit blauer Farbe, während das Uebrige unter Abschei-

dung grüner Flocken von Oxydulhydrat zersetzt wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 69).

Q. *Chlornickel-Ammoniak.* — 1. Chlornickel absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur 74,84 Proc. trocknes Ammoniakgas unter Entwicklung von Wärme und Aufschwellen zu einem weifsen Pulver, mit schwachem Stich ins Violette. Das Pulver entwickelt beim Glühen Ammoniakgas nebst etwas Salmiak, und lässt Chlornickel mit etwas metallischem Nickel. In Wasser löst es sich mit bläulicher Farbe unter Abscheidung grünen Oxydulhydrats. H. ROSE (*Pogg.* 20, 155). — 2. Aus der Lösung des Chlornickels in wässrigem Ammoniak erhält man durch Weingeistzusatz ein hellblaues Pulver, und durch Erkalten blaue, ins Violette spielende, undurchsichtige grofse Oktaeder mit abgestumpften Ecken und Kanten. Sie geben, im Vacuum erhitzt, unter Verknistern und Zerfallen zu einem gelben Pulver, eine Spur Wasser, dann Ammoniak, während Chlornickel bleibt; bei heftigem Glühen erhält man ein geringes Sublimat von Salmiak und Chlornickel, und dem zurückbleibenden Chlornickel ist etwas Nickel beigemengt; bei Luftzutritt bleibt Nickeloxydul. Sie zerfallen an warmer Luft oder im Vacuum über Vitriolöl bald zu einem gelben Pulver. Sie lösen sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung, aber beim Kochen entwickelt die Lösung Ammoniak, und setzt grüne Flocken von chlorfreiem Oxydulhydrat ab. Unlöslich in Weingeist. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 7, 266; 19, 445).

			H. ROSE. (1)	ERDMANN. (2)
$3NH^3$	51	44,00	42,81	
Ni	29,5	25,45	57,19	25,2
Cl	35,4	30,55		30,3
$3NH^3,NiCl$	115,9	100,00	100,00	

R. *Salzsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Durch Vermischen des salzsauren Nickeloxyduls mit Salmiak. — Grün, undeutlich krystallisirend. TUPPUTI.

[Sättigt man 2 Th. Salzsäure mit Nickeloxydul und 1 Th. derselben Säure mit Ammoniak, lässt die Lösung sich durch langsames Verdunsten etwas concentriren und einige Tage in trockner Luft stehen, so erhält man lange, schön grüne Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen Systems.

			HAUTZ.
NH^4	18,0	6,17	5,65
2Ni	59,0	20,30	20,05
3Cl	106,2	36,44	36,44
12HO	108,0	37,09	37,86
$NH^4Cl,2NiCl+12Aq$	291,2	100,00	100,00

HAUTZ (*Ann. Pharm.* 66, 283). W.]

S. *Fluor-Nickelammonium*, oder *flusssaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Körnige, leicht in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

T. *Salpetersaures und Nickeloxydul-Ammoniak.* — 1. Die concentrirte Lösung des normalen salpetersauren Nickeloxyduls in Ammoniak liefert in der Frostkälte grofse, sapphirblaue, durchsichtige, regelmäfsige Oktaeder, zum Theil mit abgestumpften Ecken. Man kann auch das Salz aus der Lösung durch absoluten Weingeist fällen; da es aber in verdünntem Weingeist etwas löslich ist, so erhält man weniger, in Gestalt eines körnigen, mit Weingeist zu waschenden Niederschlags. — Die Krystalle zerfallen an

der Luft allmälig durch Verlust von Ammoniak zu [360] einem blau-weifsen Pulver, welches an feuchter Luft zum Theil zerfliefst. Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln erst Wasser und Ammoniak, dann, unter leichter Verpuffung, salpetrige Dämpfe, und lassen reines Oxydul. An der Luft auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie unter ziemlich starkem Verpuffen, schwarzes Oxydul, vielleicht mit Hyperoxyd gemengt, lassend. Sie lösen sich leicht in kaltem Wasser; die blaue Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak, und setzt Flocken von reinem Oxydulhydrat ab, während salpetersaures Ammoniak gelöst bleibt; die verdünnte Lösung zersetzt sich sehr schnell, schon bei anfangendem Kochen; die concentrirte bleibt beim Kochen lange blau. Erdmann.

Krystallisirt.			Erdmann.
$2NH^3$	34	25,28	27,16
NiO	37,5	27,88	27,52
NO^5	54	40,14	38,89
HO	9	6,70	6,43
$NH^3,NiO+NH^4O,NO^5$	134,5	100,00	100,00

U. *Salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Grüne, undeutliche Krystalle, in 3 Th. kaltem Wasser auflöslich. Thenard (*Scher. J.* 10, 428).

Nickel und Kalium.

A. *Nickeloxydul-Kali.* — a. Kalihydrat liefert mit Nickeloxydul ein bläuliches Glas. Kirwan. — b. Wässriges Kali erzeugt in Nickeloxydul-Ammoniak einen grünen Niederschlag, welcher an heifses Wasser allmälig alles Kali abtritt und sich in reines Hydrat verwandelt. Berzelius. — c. Das Nickeloxydulhydrat löst sich in äufserst geringer Menge in wässrigem Kali auf. Tupputi.

⌈B. *Kohlensaures Nickeloxydul-Kali.* — a. $KO,2CO^2 + 2(NiO,CO^2) + 9HO$. — Man vermischt allmälig eine concentrirte Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali mit salpetersaurem Nickeloxydul, so dass ersteres im Ueberschuss bleibt. Der flockige hellgrüne Niederschlag verwandelt sich nach einigen Tagen in ziemlich grofse rhombische Säulen von dunkelgrüner Farbe, die zwischen Fliefspapier oder unglasirtem Porcellan getrocknet werden. Deville (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 96). Rose (*Pogg.* 84, 566).

	Berechnung.		Deville.		Rose.
KO	47,2	16,2	16,4	16,6	15,70
2NiO	75	25,8	25,4	25,5	25,01
$4CO^2$	88	30,2	30,3	30,1	29,31
9HO	81	27,8	27,9	27,8	29,98
	291,2	100,0	100,0	100,0	100,00

Rose's Analyse stimmt mit einem Wassergehalt von 10 At. überein. — Wird durch reines Wasser zersetzt. Verliert bei 100° Wasser und etwas Kohlensäure.

b. $KO,CO^2 + NiO,CO^2 + 4Aq$. — Durch Vermischen von salpetersaurem Kobalt und überschüssigem anderthalb-kohlensauren Natron wie das vorige erhalten. Glänzende apfelgrüne Krystallnadeln.

	Berechnung.		Deville.	
KO	47,2	28,5	28,6	28,7
NiO	37,5	23,0	22,2	22,7
$2CO^2$	44	26,6	26,5	26,5
4HO	36	21,9	22,7	22,1
	164,7	100,0	100,0	100,0 L.⌉

C. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Kali.* — Durch Vermischen des schwefelsauren Nickeloxyduls mit schwefelsaurem Kali; durch Auflösen des reinen oder kohlensauren Oxyduls in wässrigem doppelt schwefelsauren Kali. — Im wasserfreien Zustande gelb. Schmilzt bei schwachem Glühen zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich nach dem Erkalten in Wasser zu einem gelben, sich allmälig lösenden Pulver vertheilt. Gm. Verwandelt sich bei stärkerem Glühen in ein schwarzes Gemenge von Nickeloxydul und schwefelsaurem Kali. — Wird an der feuchten Luft grün und bildet mit Wasser bläulichgrüne, durchsichtige, luftbeständige Krystalle, von 2,124 spec. Gew. Kopp, isomorph mit schwefelsaurem Bittererde-Ammoniak u. s. w. Mitscherlich. *Fig.* 85; i : u oder u^1 = 102° 15′; i : *a* = 154° 32′; i : f = 116° 17′; u : u^1 = 109° 10′; u : t = 125° 25′. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 438). In 8 bis 9 Th. kaltem Wasser auflöslich. Tupputi.

Krystallisirt.	Berechnung nach Mitscherlich.		Cooper.	Proust.	Watts.
KO	47,2	21,58	20,48		21,52
NiO	37,5	17,10	17,54	15	17,12
$2SO^3$	80	36,63	37,90		36,35
6HO	54	24,69	24,08	24	24,96
KO,SO^3+NiO,SO^3+6Aq	218,7	100,00	100,00		99,95

[361] D. *Fluor-Nickelkalium.* — Kleine, körnige, blass apfelgrüne, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Berzelius.

Nickel und Natrium.

A. *Nickeloxydul - Natron.* — Das Natron fällt aus gelösten Nickelsalzen Nickeloxydul-Natron, an heifses Wasser allmälig alles Natron abtretend. Berzelius. — Das Nickeloxydul löst sich vor dem Löthrohre nicht in kohlensaurem Natron.

⌈Nickel kann neben Kobalt vor dem Löthrohr auf folgende Weise erkannt werden. Am Platindraht wird eine kleine Perle mit den gemischten Oxyden gesättigt und darauf einige Zeit der Reductionsflamme ausgesetzt, wobei das Nickel zu Metall reducirt wird. Hängt man nun den Draht im Schwerpunct an einem Faden oder Haar auf, so wird er bei Gegenwart von Nickel vom Magnet angezogen. Genth (*Ann. Pharm.* 60, 208). W.⌉

⌈B. *Kohlensaures Nickeloxydul-Natron.* — a. Beim Vermischen von salpetersaurem Nickeloxydul mit überschüssigem zweifach-kohlensauren Natron erhält man einen hellgrünen Niederschlag, der auch nach längerer Zeit nicht krystallisch wird. Er enthält 3,6 Proc. Natron, Rose, —8,8 Proc. Deville, und scheint keine bestimmte Verbindung zu sein.

b. Bei allmäligem Vermischen von salpetersaurem Nickeloxydul mit einer concentrirten Lösung von anderthalb-kohlensaurem Natron, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt, entsteht ein flockiger Niederschlag, der bald krystallisch wird und kleine grasgrüne Rhomboeder bildet, die der Würfelform sehr nahe kommen.

			Deville.	
Berechnung.				
NaO	31,2	15,3	15,6	
NiO	37,5	18,5	18,9	
$2CO^2$	44	21,8	21,6	
10HO	90	44,4	43,9	44,8
$NaO,CO^2 + NiO,CO^2 + 10Aq$	202,7	100,0	100,0	L.]

C. Mit *Borax* bildet weniger Nickeloxydul vor dem Löthrohre in der äufsern Flamme ein in der Hitze hyazinthfarbiges, in der Kälte blassgelbes Glas; in gröfserer Menge ein in der Hitze undurchsichtig dunkelbraunes, in der Kälte klar dunkelrothes. Die innere Flamme färbt das Glas grau, durch feinvertheiltes reducirtes Nickel, welches sich dann, ohne zu schmelzen, dichter vereinigt. Berzelius. Zusatz von Salpeter oder einem andern kalihaltenden Körper führt die braune Farbe des in die äufsere Flamme gehaltenen Glases in die bläuliche oder dunkelpurpurfarbene über. Harkort.

D. Gegen *Phosphorsalz* zeigt das Nickeloxydul dieselben Verhältnisse, nur verschwindet die Farbe in der Kälte fast völlig, und die innere Flamme wirkt nicht reducirend, wohl aber Zinn nach einiger Zeit. Berzelius.

[E. *Metaphosphorsaures Nickeloxyd-Natron*. — Wie das entsprechende Kobaltsalz dargestellt. — Grünlichgelbes, wasserfreies Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich.

			Maddrell.
6 NiO	225,0	29,81	29,79
NaO	31,0	4,13	4,06
$7PO^5$	499,8	66,06	66,15
$6(NiO,PO^5) + NaO,PO^5$	755,8	100,00	100,00

Maddrell (*Ann. Pharm.* 61, 56). W.]

Nickel, Baryum und Strontium.

Nickeloxydul-Baryt und *Nickeloxydul-Strontian*. — Fallen nieder beim Vermischen des Nickeloxydul-Ammoniaks mit Baryt- oder mit Strontian-Wasser; durch schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Kali zersetzbar. Berzelius.

Nickel und Calcium.

Nickeloxydul-Kalk. — Wie Nickeloxydul-Baryt.

Nickel und Magnium.

A. *Nickeloxydul-Bittererde*. — Fällt beim Versetzen eines, mit einem Bittererdesalze gemischten Nickelsalzes mit Ammoniak nieder, ohne dass überschüssiges Ammoniak alles Nickeloxydul daraus auszuziehen vermöchte. Berzelius.

B. *Phosphorsaure Nickeloxydul-Bittererde*. — Fällt aus einer, Phosphorsäure haltenden, Lösung des Nickeloxyduls und der Bittererde in einer Säure beim Zusatz von Ammoniak nieder, auch wenn dieses vorwaltet. H. Rose.

Nickel und Alumium.

A. *Alaunerde-Nickeloxydul.* — Wie Nickeloxydul-Bittererde.

B. *Fluor-Aluminiumnickel* oder *flusssaures Alaunerde-Nickeloxydul.* — Durch Abdampfen des wässrigen Gemisches von flusssaurer Alaunerde und flusssaurem Nickeloxydul. Blass [362] apfelgrüne, lange Nadeln, langsam aber vollständig in Wasser löslich. Ammoniak schlägt daraus A nieder. BERZELIUS.

Nickel und Silicium.

[A. *Gewässertes dreiviertel-kieselsaures Nickeloxydul* findet sich mit dreiviertel-kieselsaurer Bittererde (*Gymnit* = $4MgO,3SiO^2 + 6 Aq.$) THOMSON, (*J. pr. Chem.* 31, 497) im *Nickelgymnit* = $4NiO,3SiO^2 + 4MgO,3SiO^2 + 12 Aq.$ Tropfsteinartige, amorphe, spangrüne Rinden, von grünlich-weifsem Strich. In Salzsäure mit Gallertbildung löslich. GENTH (KELLERS u. TIEDEMANNS *Nordamer. Monatsbericht* 3, 486).

	At.	*Nickelgymnit.*		GENTH.
CaO	.	.	.	0,26
MgO	4	80	15,27	14,60
FeO	.	.	.	0,24
NiO	4	150	28,63	30,64
SiO^2	6	186	35,49	35,36
HO	12	108	20,61	19,09
		524	100,00	100,19 L.]

B. *Gewässertes Fluor-Siliciumnickel* oder *flusssaures Kieselerde-Nickeloxydul.* — $NiF,SiF^2+7Aq.$ — Durch Abdampfen der Lösung von kohlensaurem Nickeloxydul in Kieselflusssäure. Grüne Rhomboeder und 6seitige Säulen, leicht in Wasser löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 198).

C. *Nickeloxydul-Glasflüsse.* — Das Nickeloxydul ertheilt den Kali-haltenden Glasflüssen eine bläuliche, den Natron-haltenden eine Hyacinth-Farbe.

Nickel und Scheel.

A. *Scheelsaures Nickeloxydul.* — a. *Einfach.* — Aus Nickelsalzen fällt einfach-scheelsaures Kali ein hellgrünes Pulver, welches beim Glühen unter Verlust seines Wassers braungelb wird, und sich im ungeglühten Zustande nicht in Wasser und Kleesäure, aber in kochender Phosphor- oder Essig-Säure und in warmem Ammoniak löst. ANTHON.

Geglüht			ANTHON.	Lufttrocken.			ANTHON.
NiO	37,5	23,81	25	NiO	37,5	17,73	18
WO^3	120	76,19	75	WO^3	120	56,74	54
				6HO	54	25,53	28
NiO,WO^3	157,5	100,00	100	+6Aq	211,5	100,00	100

b. *Zweifach.* — Zweifach-scheelsaures Alkali gibt mit Nickelsalzen einen Niederschlag, der beim Schütteln zu einem etwas klebrigen Klumpen zusammenbackt, an der Luft zu einer hellgrünen, etwas durchscheinenden Masse erhärtend. Das hellgrüne Pulver derselben wird unter Wasser wieder knetbar. Die Masse wird noch vor dem Glühen braun, verliert das Wasser, und backt bei starkem Glühen etwas

zusammen. Das ungeglühte Salz löst sich nicht in Wasser, wenig in Kleesäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essig-Säure. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 345).

	Geglüht.		ANTHON.		Lufttrocken.		ANTHON.
NiO	37,5	13,51	12,5	NiO	37,5	11,96	11
$2WO^3$	240	86,49	87,5	$2WO^3$	240	76,56	77
				4HO	36	11,48	12
$NiO,2WO^3$	277,5	100,00	100,0	+4Aq	313,5	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelnickel.* — NiS,WS^3. — Wie bei Kobalt. BERZELIUS.

Nickel und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Nickeloxydul.* — Molybdänsaures Kali fällt das salzsaure Nickeloxydul licht apfelgrün, RICHTER, weifs, HATTCHET, in kochendem Wasser etwas löslich.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdännickel.* — NiS,MoS^3. — Wie bei Kobalt.

[363] C. *Vierfach-Schwefelmolybdännickel.* — $NiS.MoS^4$. — Im feuchten und trocknen Zustande schwarzbrauner Niederschlag, in überschüssigem Dreifach-Schwefelmolybdänkalium löslich, aber nach 24 Stunden daraus wieder niederfallend. BERZELIUS.

Nickel und Vanad.

Vanadsaures Nickeloxydul. — a. *Einfach.* — Die wässrige Lösung gibt beim Abdampfen eine dunkelgelbe, nicht krystallische Masse, in Wasser löslich, daraus durch Weingeist mit gelber Farbe fällbar. — b. *Saures.* — Die Lösung lässt beim Abdampfen kleine dunkelgelbe Krystalle, in Wasser löslich, daraus durch Weingeist mit dunkelgelber Farbe fällbar. Die Lösung in Ammoniak besitzt keine blaue Farbe. BERZELIUS.

Nickel und Chrom.

Chromsaures Nickeloxydul. — a. *Einfach?* — 1. Man versetzt die Lösung von b mit etwas fixem Alkali oder digerirt sie mit kohlensaurem Nickeloxydul. — Rothgelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver. TUPPUTI. — 2. Chromsaures Kali gibt mit schwefelsaurem Nickeloxydul erst in der Wärme einen reichlichen Niederschlag; die Flüssigkeit hält schwefelsaures Nickeloxydul-Kali. STOKES (*Kastn. Arch.* 13, 191).

b. *Saures?* — Wässrige Chromsäure löst das Oxydulhydrat oder das kohlensaure Oxydul mit gelbrother Farbe auf; die Auflösung setzt ein Pulver ab, welches in mehr Säure wieder löslich ist, und lässt nach TUPPUTI eine nicht krystallisirte zerfliefsliche Masse, nach JOHN eine rothe, farrenkrautartig krystallisirte. Der trockne Rückstand zersetzt sich beim Glühen in Chromoxyd und in Nickeloxydul. JOHN.

Das übermangansaure Kali fällt nicht das salzsaure Nickeloxydul. FROMHERZ.

Nickel und Arsen.

A. *Arsen-Nickel.* — a. Durch sehr wenig Arsen wird das Nickel schon vor dem Löthrohr unter Borax schmelzbar, bleibt dabei aber noch ductil und magnetisch. BERZELIUS.

b. *Viertel?* — α. 100 Th. feinvertheiltes Nickel, mit 200 Arsen in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, liefern ohne Feuerentwicklung 150 bis 156 Th. eines pulvrigen oder spröden Arsennickels. GEHLEN. — β. 100 Th. arsensaures Nickeloxydul, im Kohlentiegel weifsgeglüht, liefern 61,5 Th. Arsennickel als ein grauweifses, sprödes, nicht magnetisches Korn von feinkörnigem Gefüge, welches ungefähr halb so viel Arsen enthält, als der Kupfernickel. BERTHIER.

γ. *Plakodin.* — X-System 2- u. 1-gliedrig. Man denke sich von den Figuren 91 bis 120 die Flächen u, t, i und f vereinigt; hierzu können noch die Flächen e und z treten. u : u' = 64° 32'; t : u = 122° 16'; t : z = 133° 28'; t : f = 120° 5'; spaltbar nach u und t. Spec. Gew. [364] 7,988 bis 8,062. Etwas heller speisgelb, als Magnetkies; von schwarzem Pulver. BREITHAUPT (*Pogg.* 53, 631). — Entwickelt beim Erhitzen in einer Röhre etwas arsenige Säure, und bei starkem Luftzutritt auch schweflige. Schmilzt vor dem Löthrohr auf Kohle ziemlich leicht mit Arsenrauch; gibt nach dem Rösten mit Borax ein blaues Glas. PLATTNER (*Pogg.* 58, 283).

	Plakodin.		PLATTNER.
4Ni	117	60,94	57,05
Co	.	.	0,92
Fe	.	.	Spur
Cu	.	.	0,86
1As	75	39,06	39,71
S	.	.	0,62
Ni^4As	192	100,00	99,16

c. *Drittel.* — *Krystallisirte Kobaltspeise.* Beim Abbruch eines schadhaft gewordenen Blaufarbenofens gefunden. Bildet sich seltner in der aus den Glashäfen abgelassenen Kobaltspeise. Scheint durch längeres Schmelzen des in den Kobalterzen enthaltenen Kupfernickels zu entstehen. WÖHLER. — X-System 4gliedrig. *Fig.* 24 u. 35; p : e = 122° 10'; e : e' = 106° 28', e : e'' = 115° 39'; e : s = 165° 17'; s : s'' = 145° 5'; Spaltung nicht bemerkbar; unebener Bruch. G. ROSE (*Pogg.* 28, 434). Stark glänzend, hell tombakfarben, blasser roth als Kupfernickel; nicht magnetisch. WÖHLER (*Pogg.* 25, 302).

Krystallisirte Kobaltspeise.			WÖHLER.
3Ni	88,5	54,13	52,70
As	75	45,87	44,05
Mn,Fe,Cu	.	.	1,60
S	.	.	1,65
Ni^3As	163,5	100,00	100,00

d. *Halb.* — *Kupfernickel.* — Doppelt 6seitige Pyramide. GLOCKER (*J. pr. Chem.* 12, 182). X-System 2- u. 2-gliedrig; *Fig.* 48, ohne p-Fläche und ohne die Abstumpfung zwischen y u. a; i : i = 60° 16'; i : a = 133° 25'. BREITHAUPT (*Schw.* 68, 445). Spec. Gew. 7,5 bis 7,65. Härter als Apatit; gibt am Stahl Knoblauchgeruch; von muschligem Bruche; licht kupferroth, von braunschwarzem Pulver. Nicht magnetisch. Schmilzt in der Glasröhre bei ihrem anfangenden Erweichen, etwas arsenige Säure, kein Arsen, sublimirend; schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr mit starkem Arsenrauch zu einer silberweifsen spröden Kugel. Liefert, an der Luft geröstet, einen gelbgrünen Rückstand, welcher auf der Kohle mit kohlensaurem Natron und etwas Borax ein ziemlich ductiles, magnetisches Metallkorn gibt. BERZELIUS. Verliert bei 1stündigem Weifsglühen 12 bis 15 Proc. an Gewicht, ohne sein Ansehen zu ändern. BERTHIER. Verliert, im Kohlentiegel ½ St. lang dem Gebläsefeuer ausgesetzt, nur 4 Proc.

Arsen. Wöhler. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von arseniger; noch leichter in Salpetersalzsäure.

	At.	Kupfernickel.		Stromeyer. Riechelsdorf.	Suckow*). Riechelsdorf.	Schnabel**). Westphalen.
Ni	2	59	44,03	44,21	45,76	45,37
Co						
Fe	.	.	.	0,34	2,70	
Pb	.	.	.	0,32	. .	Cu 1,44
Sb						
As	1	75	55,97	54,73	53,69	52,71
S	.	.	.	0,40	0,15	0,48
Ni,As		134	100,00	100,00	102,30	100,00

*) Verwitterung im Mineralreich, I. Heft, 68.
**) Rammelsberg (*Handw.*, 4. Suppl. 122).

	At.	Kupfernickel.		Berthier. Allemont.	At.	Kupfernickel.		Berthier. Balen.
Ni	24	708	42,60	39,94	6	177	38,82	33,67
Co	.	.	.	0,16				
Fe	.	.	.	u. Mn Spur	.	.	.	1,43
Sb	1	129	7,76	8,00	1	129	28,29	28,37
As	11	825	49,64	48,80	2	150	32,89	33,67
S	.	.	.	2,00	.	.	.	2,86
		1662	100,00	98,90		456	100,00	100,00

[365] In den von Berthier untersuchten Arten ist ein Theil des Arsens durch Antimon vertreten. Er nimmt an, der Schwefel sei als Schwefelantimon beigemengt.

e. *Einfach.* — *Arsenikni ckel* oder *Weifsnickelkies* der Mineralogen. Würfel mit den Flächen des Oktaeders und Dodekaeders; oder feinkörnige Masse. Booth (*Sill. amer. J.* 29, 241; auch *Pogg.* 32, 395) Spec. Gew. 6,735 Rammelsberg. Härter als Apatit; spröde; zinnweifs. Verhält sich vor dem Löthrohr, wie Kupfernickel, gibt aber beim Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre ein Sublimat von Arsen, während kupferrothes Arsennickel bleibt. Berzelius.

	Weifsnickelkies. At.			Rammelsberg. Riechelsdorf.	Booth. Riechelsdorf.	Hofmann. Schneeberg.	Rammelsb. Allemont.
Ni	1	29,5	28,23	28,95	20,74	28,14	18,71
Co	.	.	.	.	3,37		
Fe	.	.	.	Spur	3,25		6,82
Cu	.	.	.	.	.	0,50	
Bi	.	.	.	.	.	2,19	
As	1	75	71,77	70,64	72,64	71,30	71,11
S	.	.	.	.	.	0,14	2,29
NiAs		104,5	100,00	99,59	100,00	102,27	98,93

B. *Arsenigsaures Nickeloxydul.* — Durch Vermischen des arsenigsauren Kali's mit einem aufgelösten Nickelsalze. — Apfelgrünes Pulver, welches, in einer Glasröhre geglüht, Wasser und arsenige Säure, jedoch nicht alle verliert, und dabei zuerst schwärzlich, dann olivengrün (hellgrün, Berzelius) wird; beim Erhitzen des Salzes in einem Platintiegel verflüchtigt sich die Säure schnell, und das Oxydul bleibt rein zurück. — Nicht in Wasser, leicht in Ammoniak löslich. Proust.

C. *Arsensaures Nickeloxydul; drittel.* — Durch doppelte Affinität erhält man ein apfelgrünes Pulver, oder apfelgrüne Krystallkörner von metallischem Geschmacke. Tupputi. — Das arsensaure Nickeloxydul verliert in der Hitze, bei abgehaltener Kohle, blofs Wasser, wird anfangs hyacinthfarben und durchsichtig, in der Rothglühhitze hellgelb,

und zeigt bei höherer Temperatur keine weitere Veränderung, aufser bei Zutritt einer brennbaren Materie. Proust. Entwickelt beim Erhitzen mit Schwefel: schweflige Säure und erst gelbes, dann rothes Schwefelarsen, und lässt Schwefelnickel. Döbereiner. Tritt an schmelzendes Kalihydrat seine Säure ab. — Unlöslich in Wasser, löslich in Arsensäure und in stärkeren Mineralsäuren. Löst sich leicht in wässrigem Ammoniak; aus dieser Auflösung fällt Kali arsenfreies Nickeloxydul-Kali; nur wenn Eisenoxyd zugegen ist, so enthält der Niederschlag zugleich Arsensäure. Berzelius. Löst man es in [366] einem sauren Kobaltsalze und fügt etwas Kali hinzu, so fällt arsensaures Kobaltoxydul nieder. Winkelblech.

Auch der *Nickelocher* oder die *Nickelblüthe* ist drittel-arsensaures Nickeloxydul. Er entsteht durch Oxydation des Arsennickels und Schwefelarsennickels, welche schneller erfolgt, als die der entsprechenden Kobalterze. Am schnellsten oxydirt sich der Weifsnickelkies, welcher unter lufthaltigem Wasser bald schwarz anläuft, und an den herausragenden Theilen nach einigen Monaten apfelgrüne Puncte zeigt; hierauf folgt der Kupfernickel, dann der Nickelglanz. Neben Nickelocher, der nie krystallisch ist, entstehen bei diesem Verwittern bisweilen Krystallnadeln, aus schwefelsaurem Nickeloxydul und schwefelsaurem Kalk bestehend. Der grüne Beschlag, mit welchem sich obige 3 Erze an feuchter Luft bedecken, hält Nickelocher, mit arseniger Säure gemengt. In den Gruben zieht das Wasser letztere aus. Kersten (*Pogg.* 60, 267). — Derb, erdig, zerreiblich, apfelgrün und grünweifs. — Liefert beim Glühen in einer Retorte Wasser, bisweilen durch Schwefelsäure lackmusröthend, und gibt in diesem Falle oft zugleich ein Sublimat von arseniger Säure; der Rückstand ist gelb. Kersten. Gibt auf der Kohle vor dem Löthrohr starken Arsengeruch, und schmilzt in der innern Flamme zu einem Arsen-haltenden Metallkorn. Berzelius. Tritt an Wasser Spuren von Schwefelsäure, oft auch von schwefelsaurem Nickeloxydul, Kobaltoxydul und Kalk ab. Kersten. Löst sich leicht in Salz- oder Salpeter-Säure.

	Nickelocher.			Stromeyer.	Berthier.	Kersten.		
	At.			a	b	c	d	e
NiO	3	112,5	37,56	37,35	36,2	36,20	35,00	36,10
CoO					2,5	1,53		Spur
Fe^2O^3				1,13	FeO	Spur	2,21	1,10
AsO^5	1	115	38,40	36,97	36,8	38,30	38,90	37,21
HO	8	72	24,04	24,32	24,5	23,91	24,02	23,92
AsO^3								0,52
SO^3				0,23				
CaO,SO^3						Spur		Spur
CoO,SO^3							Spur	
$3NiO,AsO^5 + 8Aq$		299,5	100,00	100,00	100,0	99,94	100,13	98,85

a. Von Riechelsdorf. — b. Von Allemont. — c. Vom Gottesbeschicksstehenden Gange bei Schneeberg. Entwickelt beim Glühen schwachsaures Wasser, keine arsenige Säure. — d. Von Adam Haber-Fundgrube bei Schneeberg. Gibt Wasser, eine Spur Schwefelsäure haltend. — e. Vom weifsen Hirsch bei Schneeberg. Sublimirt etwas arsenige Säure.

D. *Zweifach-Schwefelnickel-Einfach-Arsennickel.* — *Nickelglanz* oder *Nickelarsenglanz.* — Oktaeder, bisweilen mit den Flächen des Pentagondodekaeders, und Cubooktaeder; spaltbar nach den Würfelflächen. Spec. Gew. 6,097 G. Rose, 6,238 bis 6,331 Breithaupt, 6,757 Mohs, 6,7 bis 6,9 Hörner. Härter als Apatit. Zinnweifs ins Bleigraue, von grauschwarzem Pulver. — Verknistert stark beim Erhitzen im Kolben, und gibt beim Glühen ein starkes Sublimat von geschmolzenem gelbbraunen Schwefelarsen, während eine dem Kupfernickel ähnliche Masse bleibt. Berzelius. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und arseniger Säure.

Nickelglanz.	At.			BERZELIUS. Loos.	DÖBEREINER. Kamsdorf.	RAMMELSBERG. Haueisen.	HÜBNER. Schladming.
Ni	2	59	35,54	29,94	27	31,82	38,42
Co+Cu	.	.	.	0,92			Spur
Fe	.	.	.	4,11	11	.	2,09
As	1	75	45,18	45,37	48	48,02	42,52
S	2	32	19,28	19,34	14	20,16	14,22
Quarz	.	.	.	0,90	.	.	1,87
$NiAs,NiS^2$		166	100,00	100,58	100	100,00	99,12

	[LÖWE. *) Schladming.	LÖWE. *) Prakendorf.	SCHNABEL. **) Müsen.
Ni	26,14	28,75	32,66
Fe	9,55	8,90	2,38
As	49,83	46,10	46,02
S	14,13	16,25	18,94
	99,65	100,00	100,00 W.]

*) *Jahresb.* L. u. K. 1847—48, 1155.
**) *Jahresb.* L. u. K. 1849, 720.

[367] E. *Dreifach-Schwefelarsennickel.* — $2NiS,AsS^3$. — Im frischen und im trocknen Zustande schwarzer Niederschlag, von schwarzem Pulver, welcher bei der Destillation leicht das Operment verliert, während gelbes, zusammengesintertes Schwefelnickel bleibt. BERZELIUS.

F. *Fünffach-Schwefelarsennickel.* — $3NiS,AsS^5$ und $2NiS,AsS^5$. — Sowohl das halb- als das drittel-saure Fünffach-Schwefelarsennatrium erzeugt mit verdünnten Nickelsalzen eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, welche allmälig dunkler wird und einen Niederschlag gibt; dieser entsteht bei concentrirter Flüssigkeit sogleich. Er ist erst dunkelbraun, nach dem Sammeln und Trocknen schwarz; ist nicht durch Salzsäure zersetzbar, und löst sich in dem überschüssigen wässrigen Natriumsalze. Fällt man in Salzsäure gelöstes arsensaures Nickeloxydul durch überschüssiges Hydrothionammoniak, so hält der Niederschlag neben Schwefelnickel auch Fünffach-Schwefelarsennickel. BERZELIUS.

Nickel und Antimon.

A. *Antimon-Nickel.* — *Halb.* — 1 Th. Nickelpulver, mit 2 Antimonpulver erhitzt, liefert, unter Entwicklung eines rothen Feuers, ein schwarzgraues, metallisches Pulver. GEHLEN. — Beim Zusammenschmelzen von 2 At. (59 Th.) Nickel mit 1 At. (129 Th.) Antimon erhält man unter Feuerentwicklung eine der unten folgenden natürlichen Verbindung in Härte, Glanz und Farbe, so wie im Verhalten gegen Feuer und Säuren ganz ähnliche, ebenfalls unmagnetische Masse. STROMEYER (*Schw.* 69, 252; auch *Pogg.* 31, 134).

Antimonnickel oder *Antimonnickelerz* der Mineralogen. Stumpfe doppelt 6seitige Pyramide, *Fig.* 131; Länge der Hauptaxe zu der der Seitenaxen genau = 1 : 3. Spec. Gew. 7,541 BREITHAUPT (*Pogg.* 51, 512). 6seitige Tafeln; von unebenem Bruche; härter als Flussspath; auch auf frischem Bruche licht kupferroth ins Violette; von rothbraunem Pulver; nicht magnetisch. Gibt beim Glühen in einer Glasröhre ein geringes Sublimat von Antimon. Gibt auf der Kohle Antimonbeschlag, und lässt sich nur in kleinen Stücken in Fluss bringen. Wird wenig von einfachen Säuren angegriffen; löst sich leicht und, falls kein Bleiglanz beigemengt ist, vollständig in Salpetersalzsäure. STROMEYER u. HAUSMANN.

Antimonnickel.			STROMEYER, von Andreasberg.
2Ni	59	31,38	30,93
Fe	.	.	0,89
1Sb	129	68,62	68,18
Ni^2Sb	188	100,00	100,00

B. *Antimonsaures Nickeloxydul.* — Grünweifs, nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefelnickel-Antimonnickel.* — *Nickelspiefsglanzerz* oder *Nickelantimonglanz.* — Regelmäfsige Oktaeder mit Würfel- und Rhombendodekaeder-Flächen; spaltbar nach den Würfelflächen. Spec. Gew. 6,45; härter als Flussspath; von feinkörnigem Bruche; bleigrau ins Stahlgraue, von grauschwarzem Pulver. — Gibt vor dem Löthrohr auf Kohle starken Antimonrauch mit schwefliger Säure und bisweilen mit sehr schwachem Arsengeruch, und schmilzt zu einer [368] auch nach langem Blasen noch spröden und schmelzbaren Metallkugel; schmelzt man mit der Kugel kohlensaures Natron, so zieht es sich nicht in die Kohle, sondern bildet eine schwarze Kugel, Schwefelnatrium haltend. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und von salpetersaurem Antimonoxyd, und in Salpetersalzsäure unter Abscheidung von Schwefel.

Nickelspiefsglanzerz.			H. ROSE. Landskrone.	JOHN. Sayn-Altenkirchen.	KLAPROTH. Frensburg.
2Ni	59	26,82	27,36	23,33	25,25
1Sb	129	58,64	55,76	61,68	47,75
As	.	.	.	.	11,75
2S	32	14,54	15,98	14,16	15,25
$NiSb,NiS^2$	220	100,00	99,10	99,17	100,00

In dem von KLAPROTH untersuchten Erze ist ein Theil des Antimons durch Arsen vertreten, wodurch ein Uebergang zu dem isomorphen Nickelglanz bewirkt wird.

D. *Fünffach-Schwefelantimonnickel.* — $3NiS,SbS^5$. — Fällt beim Vermischen eines wässrigen Nickelsalzes mit dem Schlippe'schen Salze bei jedem Verhältnisse nieder. — Schwarz; oxydirt sich an der Luft; wird durch erhitzte Salzsäure zersetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 236).

Nickel und Tellur.

A. *Tellurigsaures Nickeloxydul.* — Durch doppelte Affinität. Sehr blassgrünweifse Flocken.

B. *Tellursaures Nickeloxydul.* — Eben so. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Schwefeltellurnickel.* — Schwarzer Niederschlag. BERZELIUS.

Nickel und Wismuth.

A. *Wismuth-Nickel.* — Sprödes, blättriges Gemisch. CRONSTEDT.

B. *Schwefelwismuthnickel.* — *Nickelwismuthglanz.* Oktaeder und Cubooktaeder, nach den Oktaederflächen spaltbar; härter als Apatit; stahlgrau ins Silberweifse, von grauem Pulver. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht mit Geruch nach schwefliger Säure, und gibt bei längerem Blasen unter schwachem gelblichen Beschlag der Kohle ein sprödes, stark magnetisches, graues, im Bruche speisgelbes Metallkorn. Gibt mit Borax oder Phosphorsalz in der äufsern Flamme ein braunes Glas. Löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel; entwickelt mit heifser Salzsäure Hydrothiongas; wird nicht durch Kalilauge zersetzt. v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 6, 332). SCHNABEL (*Rammelsberg Suppl.* 4, 164).

Nickelwismuthglanz von Sayn-Altenkirchen.

	KOBELL.	SCHNABEL.	
Fe	3,48	5,55	6,06
Co	0,28	11,24	11,73
Ni	40,65	22,03	22,78
Cu	1,68	11,59	11,56
Pb	1,58	7,11	4,36
Bi	14,11	10,49	10,41
S	38,46	31,99	33,30
	100,24	100,00	100,00

[369] **Nickel und Zink.**

A. *Nickel-Zink.* — 1 Th. Nickelpulver vereinigt sich mit 2 Zink in Blättchen, unter Freiwerden rothen Lichts, zu schwärzlichviolettem Pulver und zu spröden Metallkügelchen. GEHLEN. Die Verbindung erfolgt unter feuriger Explosion. v. GERSDORFF (*Pogg* 8, 103).

B. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkxyd.* — Zink löst sich in wässrigem schwefelsauren Nickeloxydul mit überschüssiger Säure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Aus der Auflösung schiefsen blassgrüne Krystalle an, welche den rhombischen des schwefelsauren Nickeloxyduls gleichen, scharf, zusammenziehend und metallisch schmecken, leicht zu einem weifsen Pulver verwittern, und sich in 3 bis 4 Th. kaltem Wasser auflösen. TUPPUTI.

Nickel und Zinn.

Nickel-Zinn. —Weifses, hartes, sprödes Gemisch.

Nickel und Blei.

A. *Blei-Nickel.* — Beide Metalle lassen sich nur schwierig zu einer grauen, wenig glänzenden, blättrigen und brüchigen Legirung vereinigen. CRONSTEDT, TUPPUTI.

B. *Bleioxyd-Nickeloxydul.* — Wie Nickeloxydul-Bittererde.

Nickel und Eisen.

A. *Nickel-Eisen.* — Die Vereinigung erfolgt leicht.

a. 3 Th. Nickel auf 2 Eisen: Graues, mäfsig hartes, völlig dehnbares Gemisch, dessen magnetische Kraft sich zu der des Eisens verhält = 35 : 55. LAMPADIUS.

b. 1 Th. Nickel auf 10 Eisen: Grauweifs ins Gelbliche, minder dehnbar und minder leicht rostend, als reines Eisen, von 7,849 spec. Gewicht.

c. 1 Th. Nickel auf 33 Eisen: Etwas weifser, minder leicht rostend, als Eisen, aber so dehnbar wie dieses, von 7,804 spec. Gewicht. FARADAY u. STODART (*Gilb.* 66, 289).

Auch das *Meteoreisen* ist der Hauptsache nach eine Legirung von Eisen und Nickel. [Nach WÖHLER (*Ann. Pharm.* 81, 252) verhält es sich meistens passiv und die activen Massen sind dies erst durch längeres Verweilen auf der Erde geworden. L.] Es folgen hier einige Analysen.

	a	b	c	d	e	f	g	h
Mg				0,05				0,28
Cr } Mn }	3,24 }		0,2	0,13				Spur
Fe	66,56	85,61	81,8	88,04	90,02	90,24	89,78	88,23
Co		0,89	1,0	0,46			0,67	0,76
Ni	24,71	12,28	11,9	10,73	9,68	9,76	8,89	}
Cu } Sn }				0,07 }				8,52 }
C				0,04				
S	4,00		5,1	Spur				Spur
Cl	1,48							
Unlösl.				0,48				2,21
	99,99	98,78	100,0	100,00	99,70	100,00	99,34	100,00

[370] a. Von Clairborne, Distr. Alabama. JACKSON.

b. Vom Cap, von 7,665 spec. Gew. WEHRLE.

c. Von Bittburg. STROMEYER. War zuvor in einer Hütte umgeschmolzen; Stücke der unverschmolzenen Masse zeigen nach STEININGER 6,14 spec. Gewicht.

d. Die Eisenmasse von Pallas, aus Sibirien. BERZELIUS. *Unlösl.* ist der in verdünnter Salzsäure nicht lösliche Theil, dessen Analyse unten folgt.

e. Aus Louisiana. SHEPARD.

f. Von Potosi. MORREN.

g. Von Hraschina bei Agram, von 7,785 spec. Gew. WEHRLE.

h. Metallmasse des verwünschten Burggrafen in Elbogen. BERZELIUS.

	i	k	l	m	n	o	p	q, α	q, β
MgO								2,10	2,0
Cr								0,50	
Fe	89,12	91,23	93,57		93,78	88,36	96,75	87,35	91,5
Co	0,66		0,53		0,21	Spur			
Ni	8,26	8,21	6,62	4,61	3,81	4,80	3,25	2,50	1,5
Cu	Spur								
Sn									
C									
S						6,83		1,85	1,0
Unlösl.		0,28			2,20			SiO^2 6,30	3,0
	98,04	99,72	100,72		100,00	99,99	100,00	100,60	99,0

i. Von Lenarto, von 7,798 spec. Gew. WEHRLE.

k. Von Tokavita in Columbien. BOUSSINGAULT.

l. Von Atakama. TURNER.

m. Vom östlichen Ufer des grofsen Fischflusses HERSCHEL.

n. Von Bohumilitz in Böhmen; *Unlöslich* ist der in verdünnter Salpetersäure nicht lösliche Theil s. u. BERZELIUS.

o. Aus dem Meteorstein aus Macedonien durch den Magnet ausgezogene metallische Theile, neben Nickeleisen Magnetkies haltend. BERZELIUS.

p. Von Durango in Mexico. KLAPROTH.

q. Von Brahin in Polen. α. bläuliche Varietät, β. weifse. LAUGIER.

Das Meteoreisen vom Cap, von Agram, Bittburg, Lenarto, Gotha und Elbogen, und das aus Brasilien, Buenos Ayres, Louisiana und Sibirien hält 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer. STROMEYER.

[Die neueren Analysen von Meteoreisen haben wenig wesentlich Neues geliefert. SHEPARD fand unter den nordamerikanischen Eisenmassen mehrere, welche aus fast reinem Eisen bestehen. In dem von Randolph-County, Nord-Carolina, fand er aufser Eisen nur Spuren von Kobalt und ein in Königswasser unlösliches braunes Pulver, wahrscheinlich Kieselerde. Das von Walker-County, Alabama, bestand aus 99,80 Eisen gemischt mit Calcium, Magnium und Alumium. Das von Hommoney-Creek, Buncombe-County, Nord-Carolina, enthält 98,19 Eisen mit Spuren von Chrom und Kobalt, — nach CLARK nur 93,22 Proc. — 0,23 Nickel, 1,58 kohlige unlösliche Theile und Verlust; ein anderes vom Ursprung

des Swannanoah-Flusses in Nord-Carolina 96,04 Eisen, 2,52 Nickel mit Spuren von Kobalt, 1,44 Unlösliches, Schwefel und Verlust (*Sill. amer. J.* (2) 4, 74). Das in County-Down in Irland gefallene Meteoreisen besteht im Innern aus reinem Eisen und zeigt keine Widmannstettischen Figuren. SHEPARD (*Sill. amer. J.* (2) 11, 37). L.⌉

Die in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstände:

	a	b	c	⌈d	e	f	g	h
Mg	9,66 }	17,72	{					
Ni	18,33 }		{15,01	25,01	26,78	4,24	34,77	24,5
CO								
Fe	48,67	68,11	65,99	56,43	59,23	87,20	22,59	44,1
Cu	} Spur	.	.	.	{ 0,78	. .	4,74	
Sn					{ 0,20			
Cr	.	.	.	2,85	.	.	3,90	
Si	.	.	2,04 SiO^2	0,98	.	.	.	Si 10,0
P	18,47	14,17	14,02	11,72	6,13	7,26	34,13	11,4
S	.	.	.	.	0,26			
C u. Verlust	4,87	. .	C 1,42	1,16	6,62			
	100,00	100,00	98,48	97,15	100,00	98,70	100,13	90,0

L.⌉

a. Der beim Auflösen des Pallaseisens aus Sibirien in verdünnter Salzsäure bleibende Rückstand. — b. Derselbe vom Eisen von Elbogen. — c. Beim Auflösen des Meteoreisens von Bohumilitz in verdünnter Salpetersäure bleiben 2,20 bis 2,26 Proc. unlöslicher Rückstand; dieser besteht, ungefähr zu gleichen Theilen, aus weifsen metallglänzenden Schuppen, deren Analyse unter c angegeben ist, und aus kohliger Materie, nach deren Verbrennen etwas basisch-phosphorsaures Eisenoxyd nebst Nickeloxydul, Kieselerde und einer Spur Chromeisenstein bleibt. Diese nicht löslichen Phosphorverbindungen scheinen die Ursache der beim Aetzen einer blanken Fläche von Meteoreisen mit Säuren hervortretenden krystallischen (*Widmannstettischen*) Figuren zu sein. BERZELIUS. — ⌈d. Beim Auflösen des Meteoreisens von Braunau in verdünnter Salzsäure bleibt nach FISCHER 1,3 Proc. Rückstand, welcher aus einem schwarzen amorphen Pulver und glänzenden spröden, stark magnetischen Blättchen besteht, von denen einige als längliche, rechtwinklige Tafeln erscheinen; ihre Zusammensetzung ist unter d angegeben (*Pogg.* 73, 590). — e. Das Eisen von Seeläsgen lässt beim Auflösen einen noch nicht 1 Proc. betragenden Rückstand, welcher aus Kieselerde, Graphitblättchen und einem in Nadeln krystallisirten silberweifsen glänzenden und magnetischen Körper besteht, der, so gut er sich von der Hauptmasse trennen liefs, die Zusammensetzung e zeigt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 74, 443). — f. Das Eisen von Arva hinterlässt stahlgraue, biegsame, sehr magnetische Blättchen und Körner, welche nach PATERA die Zusammensetzung f haben (*Oesterr. Blätter f. Lit.* 1847, *N.* 175, 694). — g. Das Eisen von Schwetz hinterlässt einen schwarzen, amorphen Rückstand, der aus Kohle, Sand und der Verbindung g besteht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 84, 153). — h. Rückstand des Eisens vom Lockport, New-York. SILLIMAN u. HUNT (*Sill. amer. J.* (2) 2, 374).

RAMMELSBERG macht darauf aufmerksam, dass es nicht möglich ist, die unlöslichen Theile vollkommen von Nickeleisen zu trennen. L.⌉

[371] B. u. C. *Nickeloxydul-Eisenoxydul* und *Eisenoxyd-Nickeloxydul.* — Wie Nickeloxydul-Bittererde.

D. *Kohlenstoff-Nickeleisen.* — 1 Th. Nickel liefert mit 8 bis 10 Th. Stahl eine damascirte Legirung, bei 10 Th. Stahl von 7,684 spec. Gewicht, welche viel leichter rostet, als reiner Stahl. FARADAY u. STODART.

E. *Schwefel-Nickeleisen.* — *Eisennickelkies.* — Krystallmassen, nach dem regulären Oktaeder spaltbar, von 4,6 spec. Gew., von der Härte des Magnetkieses, licht bronzebraun, schwach metallglänzend, nicht magnetisch. — Das gepulverte Erz wurde vor der Analyse durch den Magnet von beigemengtem Magnetkies befreit; aufserdem hält es Kupferkies beigemengt, daher das Kupfer. TH. SCHEERER (*Pogg.* 58, 315).

Eisennickelkies.			SCHEERER.
2Fe	56	41,95	40,21
1Ni	29,5	22,10	21,07
Cu	.	.	1,78
3S	48	35,95	36,64
2FeS,NiS	133,5	100,00	99,70

F. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Eisenoxydul.* — Bildet mit Wasser grüne, rautenförmige Krystalle, die an der Luft zu einem gelben Pulver zerfallen. LINK (*Crell Ann.* 1796, 1, 31).

Nickel und Kobalt.

Nickel-Kobalt. — Beide Metalle schmelzen leicht zusammen.

Fernere Verbindungen des Nickels.

Mit Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium.

---

[372] SIEBENUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

KUPFER.

PROUST über das Kupfer. *Ann. Chim.* 32, 26; auch *Crell Ann.* 1800, 1, 39. — *J. Phys.* 51, 173; auch *Scher. J.* 8, 290. — *J. Phys.* 53, 89; auch *Scher. J.* 9, 388; auch *Gilb.* 25, 164. — *J. Phys.* 59, 393; auch *A. Gehl.* 6, 552. — *J. Phys.* 79, 126.

KARSTEN. System der Metallurgie 5, 231; auch *Schw.* 66, 255.

KANE. Ammoniakhaltende Kupferverbindungen. *Ann. Chim. Phys.* 72, 265.

Cuivre, Cuprum, Venus.

Geschichte. Seit den ältesten Zeiten bekannt; nach der Insel Cypern benannt. PROUST erforschte am genauesten viele seiner Verbindungen.

Vorkommen. [Gediegen Kupfer hat sich in grofsen Massen am Obern See in Nordamerika gefunden. FORREST SHEPHERD beschreibt eine am südlichen Ufer desselben bei der Einmündung des Elmflusses gefundene Masse, welche 3½ Fufs lang, 2½ Fufs breit und 7 bis 8 Zoll dick war, und 1625 Pfund wog. Auf der Oberfläche fanden sich Flecken von metallischem Silber und in den Höhlungen Syenit- und Sandstein-Brocken. Es schien aus einem Grünsteinlager fortgeführt zu sein, welches 8 bis 9 Meilen südlich lag, und worin ebenfalls Stücke gediegen Kupfer mit Silber vorkamen. An derselben Stelle wurde früher eine 2200 Pfund schwere Masse gefunden. Eine dritte Masse von 110 Pfund, ebenfalls vom Obern See, wird von CORDIER (*Compt. rend.* 28, 161) erwähnt. JACKSON spricht in einem Briefe an SILLIMAN (*Sill. amer. J.* (2) 7, 286) von einem Stücke von der Cliff mine am Eagle river, welche 50 Tonnen wog. — Gediegen Kupfer fand sich ferner in dünnen Blättern in verwittertem Basalt bei Rheinbreitenbach. RHODIUS (*Ann. Pharm.* 73, 212). Ein grofser Gang von metallischem Kupfer wurde kürzlich bei Harlech in Nord-Wales gefunden. W.] Gediegen, als kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures, salzsaures, kieselsaures, vanadsaures und arsensaures Kupferoxyd; als Manganhyperoxyd-Kupferoxyd; als Halb- und Einfach-Schwefelkupfer; als Schwefelkupfer, in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, im Kupferwismutherz, Nadelerz, Zinnkies, Tennantit

Fahlerz, Bournonit, Antimonkupferglanz, Graugiltigerz, Weifsgiltigerz, Buntkupfererz, Kupferkies, Schwefelsilberkupfer u. s. w.; als Selenkupfer, für sich und in Verbindung mit Selenblei und mit Selensilber. Zu 0,1 bis 0,2 Proc. in vielem Meteoreisen; in sehr kleiner Menge, nach BERZELIUS (*Pogg.* 48, 150), im Saidschützer Wasser; [und in vielen andern Mineralwassern. Vergl. LIEBIG u. KOPP (*Jahresber.* 1847—48. 1013). W.] auch in mancher Dammerde, und von dieser in darauf wachsende Pflanzen übergehend; [im Seegras — also auch im Meerwasser — DUROCHER, MALAGUTI, SARZEAU (*N. Ann. Chim. Phys.* 28, 129), im Blut der Ascidien und der Cephalopoden überhaupt. HARLESS (*Chem. Gaz.* 1348, 214); [im blauen Blut des Limulus. GENTH (*Kellers u. Tiedemanns Nordamer. Monatsber.* 3, 294 u. 438) L.]; und in sehr geringen Mengen im Blut der höhren Thiere und des Menschen. LIEBIG u. KOPP (*Jahresber.* 1848, 871, 874; 1849, 530). Nach WALCHNER (*Compt. rend.* 23, 12) ist das Kupfer in der Natur eben so weit verbreitet, wie das Eisen, geringe Mengen finden sich (neben Arsenik) überall in den Eisenerzen, in allen Bodenarten und Mineralwassern, welche Eisen enthalten, und selbst im Meteoreisen. Vergl. (II, 666). W.]

Darstellung. 1. Aus Kupferoxydul und kohlensaurem Kupferoxyd durch Schmelzen mit Kohle, und nöthigenfalls mit einem Flussmittel, im Schacht- oder im Flamm-Ofen.

2. Das reine und das mit anderen Schwefelmetallen gemischte Schwefelkupfer wird wiederholt geröstet, wodurch Schwefel und Arsen verflüchtigt, und das Eisen oxydirt wird. Bei hierauf folgendem Schmelzen geht das Eisen als kieselsaures Eisenoxydul in die Schlacke über, unter welcher sich der *Kupferstein* sammelt, welcher sämmtliches Kupfer als Halb-Schwefelkupfer, neben kleineren Mengen von Schwefelblei, Schwefeleisen und andern Schwefelmetallen zu enthalten pflegt. Durch wiederholtes Rösten des Kupfersteins und nachheriges Schmelzen mit Quarzsand und Kohle erhält man 1. Schlacke, vorzüglich aus einfach-kieselsaurem Eisenoxydul bestehend, 2. Kupferstein, der durch wiederholtes Rösten und Schmelzen in Schlacke und Schwarzkupfer verwandelt wird, und 3. zu unterst: missfarbiges, wenig ductiles Kupfer, das *Schwarzkupfer*, Kupfer, welchem, je nach dem Erze, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Vanad, Antimon, Arsen, Schwefel u. s. w. beigemischt sind. Dieses wird durch längeres Schmelzen bei [373] Luftzutritt auf dem *kleinen* oder *grofsen Kupfergarheerde*, wobei sich vorzugsweise die fremdartigen Metalle nebst dem Schwefel oxydiren und theils verflüchtigt werden, theils mit Kupferoxydul gemischt, als *Kupfergarschlacke* abfliefsen, gereinigt, *gargemacht*. Hält das Schwarzkupfer Silber oder Gold, so wird es vor dem Garmachen der *Saigerarbeit* unterworfen. s. Silber. Sowohl das auf diese Weise erhaltene *Garkupfer*, als das nach (1) dargestellte, wird im Verhältnisse, als es in runden Gruben von oben nach unten zu erstarrt, in Scheiben abgehoben. *Scheiben*- oder *Rosetten-Kupfer*. — Das Garkupfer kann, wenn das Garmachen zu kurz dauerte, noch Schwefel und fremdartige Metalle zurückhalten, oder, wenn die Luft zu lange einwirkte, mit Kupferoxydul oder Antimonoxyd-Kupferoxydul, *Kupferglimmer*, innig gemengt sein, die es dunkelroth, krystallisch und in der Kälte spröde machen. *Dry-Copper*. Daher wird es nochmals mit Kohle durchgeschmolzen und dadurch in *hammergares* Kupfer übergeführt. Das Schmelzen erfolgt in Deutschland mit Kohle vor dem Gebläse; wirkt dieses zu lange ein, so erzeugt sich das anfangs durch die Kohle zersetzte Kupferoxydul wieder, und das Kupfer wird, damit beladen, *übergar*. In England wird das Kupfer im Flammofen unter einer Decke von Kohlenpulver geschmolzen unter öfterem Einstecken von Birkenstangen (*polin*), welche Aufkochen bewirken; bei zu langem Schmelzen nimmt es hierbei etwas Kohle auf, und wird dadurch blassgelbroth, faserig und noch brüchiger als im oxydulhaltenden Zu-

stande; dieses kohlenhaltige Kupfer ist das *übergare Kupfer* oder *overpoled Copper* der Engländer.

[Eine neue Methode, die Kupfererze zugutezumachen, ist von Rivot u. Phillips eingeführt. Sie besteht darin, dass das Ausbringen des Kupfers durch Anwendung von metallischem Eisen vervollständigt wird, nachdem die gröfste Menge schon auf gewöhnliche Weise durch Reduction mit Kohle ausgeschieden ist. — Napier (*Dingl. pol. J.* 27, 293) hatte gezeigt, dass man das Kupfer aus seinen geschmolzenen kieselsauren Salzen mittelst des elektrischen Stromes ausfällen kann, wenn man das Mineral in einem mit dem elektropositiven Pole verbundenen Graphittiegel schmelzt und als negativen Pol ein in die geschmolzene Masse eintauchendes Eisenblech nimmt. Später zeigte sich bei zahlreichen in der *Ecole des mines* zu Paris ausgeführten Versuchen, dass metallisches Eisen ohne Hülfe der Batterie das Kupfer aus den geschmolzenen kieselsauren Verbindungen eben so, wie bei gewöhnlicher Temperatur, aus seinen Salzlösungen ausfällt. Bei der practischen Anwendung dieses Verfahrens zeigte sich, dass der Aufwand von metallischem Eisen zu grofs war, desshalb führte man die oben angegebene Abänderung ein, um das Eisen zur Vervollständigung der Reduction anzuwenden. — Das Verfahren ist, wie folgt: Die Erze werden gemahlen, im Flammenofen geröstet und bis zur vollständigen Zersetzung der schwefelsauren Salze erhitzt; auf diese Weise wird fast aller Schwefel ausgetrieben. Die gerösteten Erze werden mit Kalk und magerer Steinkohle verschmolzen; die Schmelzung, welche schnell verlaufen muss, liefert zwei Producte, reducirtes Kupfer zu unterst und darauf schwimmende Schlackenmasse (das sogen. *Bad*), welche den Rest des Kupfers, gewöhnlich 2 bis $2^1/_2$ Tausendstel (Procente?) enthält. Dieser Rest wird durch in die geschmolzene Schlacke eingetauchte Eisenstangen niedergeschlagen, was bei einer Beschickung von 5 Ctr. 3 bis 4 Stunden dauert. Die Schlacke enthält nach dieser Behandlung noch 0,005 bis 0,0065 Proc. Kupfer. Das erhaltene Kupfer ist mit 0,004 Eisen und Schwefel verunreinigt, und muss noch gar gemacht werden. — Es berechnet sich im Vergleich mit der gewöhnlichen Methode bei gleichen Umständen eine Ersparniss von 17 Proc. Liebig u. Kopp (*Jahresber.* 1847 u. 48, 1021).

Andere Verbesserungen in der Verhüttung des Kupfers s. *Chem. Gaz.* 1848, 491; 1849, 47 u. 413. Analysen von Kupferschlacken s. Field (*Chem. Soc. Quart. J.* 2, 220). W.]

3. Aus Kupfervitriol-haltenden Wassern schlägt man das Kupfer durch hineingebrachtes metallisches Eisen nieder. *Cämentkupfer.* Hierzu dient theils das Grubenwasser aus Bergwerken, in welchen Schwefelkupfer-haltende Erze durch Verwittern schwefelsaures Kupferoxyd liefern; theils die durch Rösten solcher Erze und Ausziehen mit Wasser erhaltene Lauge.

a. Ist schwedisches Scheibenkupfer. — b. Mansfeldisches. v. Kobell (*J. pr. Chem.* 1, 372). — c. Kupfer aus der Schweiz, durch besondere Weichheit und Geschmeidigkeit ausgezeichnet, wozu vielleicht der Kaliumgehalt beiträgt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 44, 120). — d. Gediegen Kupfer aus Brasilien, von 8,962 spec. Gew. Marchand u. Scheerer (*J. pr. Chem.* 27, 193).

	a	b	c	d
Cu	98,655	98,251	. .	99,56
Fe	0,055	0,131	0,17	0,10
Ni	. . .	0,236		
Pb	0,751	1,092	. .	Au 0,08
Ag	0,226	0,135	. .	0,30
K	0,116	. . .	0,38	
Ca	0,095	} 0,107 {	0,33	
Mg	0,033			
Al	0,021	0,048		
Si	0,048			
	100,000	100,000		100,04

Schwefel fand Karsten nie im hammergaren Kupfer. — Das japanische Kupfer ist fast rein; das andere kann durch $^1/_2$stündiges Weifsglühen mit $^1/_3$

Salpeter in einem bedeckten hessischen Tiegel von andern unedlen Metallen befreit werden. Lampadius.

⌈Percy (*Chem. Gaz.* 1849, 47) fand in Kupfer, das beim Schmelzen mit Phosphor versetzt war, in 2 Proben 0,93 und 2,41 Phosphor nebst 1,99 und 2,41 Eisen (vom Umrühren des geschmolzenen Metalls mit einer Eisenstange). Das Kupfer zeichnete sich durch besondere Härte aus; seine Dehnbarkeit war zwar geringer als beim gewöhnlichen Kupfer, aber nicht im Verhältniss zur Härte vermindert. W.⌉

⌈Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird durch Phosphor in verschlossenen Gefäfsen das Kupfer in krystallischen Rinden reducirt. Setzt man hierbei die Phosphorstücke mit Kupferdrähten in Berührung, so wird auch an diesen Kupfer ausgeschieden, und zwar in einzelnen, meistens wohlausgebildeten Oktaedern, die eine ansehnliche Gröfse erreichen können, wenn man den Process Monate lang dauern lässt und die Lösung mit Kupfervitriol gesättigt erhält. Wöhler (*Ann. Pharm.* 79, 126). L.⌉

Eigenschaften. Kommt natürlich und nach dem Schmelzen in Form des regulären Systems vor. *Fig.* 1, 2, 3, 4, 5, 8 u. 11. Hauy fand auch gediegen Kupfer von der Form 138; auch fand Seebeck in Hermstädts Sammlung künstliche Krystalle, welche dem 3- und 3-gliedrigen [374] Systeme anzugehören schienen. Doch haben Haidinger und G. Rose (*Pogg.* 23, 197; 55, 331) gezeigt, dass diese Gestalten Zwillingskrystalle des Pyramidenwürfels *Fig.* 9 sind und also auch dem regulären System angehören. — Ist eine verdünnte Kupferlösung längere Zeit mit Holz in Berührung, so setzt sich das Kupfer daraus bisweilen in Würfeln, Oktaedern und langen 4seitigen Säulen (verlängerten Würfeln) ab, mit 4 auf die Kanten gesetzten (Oktaeder-) Flächen zugespitzt. Wagner (*Schw.* 47, 325). In andern Fällen schlägt Holz das Kupfer in dichten ductilen Platten mit warziger Oberfläche nieder. Clement (*Ann. Chim. Phys.* 27, 440; auch *Schw.* 44, 86); Bischof (*Pogg.* 3, 195). — Das zusammenhängende Kupfer ist sehr hart und elastisch, stark klingend; beträchtlich zähe; es lässt sich in sehr feine Blättchen strecken und in sehr feinen Draht ausziehen, und zeigt rothen, glänzenden, hakigen und wenig körnigen Bruch; nach dem Schmieden ist der Bruch sehnig mit lichtrothem Seidenschimmer. Das Kupfer ist um so geschmeidiger und meistens auch um so weicher, und bedarf einer um so geringeren Erhitzung, um die durch das Strecken erhaltene Sprödigkeit zu verlieren, je reiner es ist. Durch andere Metalle verunreinigtes Kupfer zeigt statt des zackigen einen schuppig-körnigen, wenig glänzenden Bruch, und nach dem Schmieden einen schuppigen, schmutzig-rothen, schwach glänzenden. Karsten. Wegen des Einflusses der einzelnen Verunreinigungen s. Kupfer uud Kohlenstoff; und Kalium; und Arsen; und Antimon; und Wismuth; und Zink; und Zinn; und Blei; und Eisen. — Spec. Gewicht des natürlich krystallisirten Kupfers 8,94, des galvanoplastisch niedergeschlagenen Kupfers 8,914, des geschmolzenen reinen Kupfers 8,921, des ungeglühten Drahtes 8,939 bis 8,949, des geglühten Drahtes 8,930, des plattgeschlagenen Drahtes 8,951, des durch Walzen erhaltenen, hierauf geschmiedeten Kupferblechs 8,952 u. s. w. Marchand u. Scheerer (*J. pr. Chem.* 27, 193). — Da das Kupfer beim Schmelzen aus der Luft Sauerstoffgas aufnimmt, welches sich beim Erstarren wieder entwickelt, so hält es meistens Blasen im Innern, welche sein spec. Gewicht vermindern und sich beim nachherigen Schmieden, Walzen oder Drahtziehen verkleinern, womit das spec. Gew. zunimmt. Indem dieser Umstand früher nicht genug beachtet wurde, nahm man an, das Kupfer nehme durch Verarbeitung bedeutend an spec. Gew. zu, s. u. Aber unter Kochsalz geschmolzenes Kupfer hat, sofern die geschmolzene Kochsalzschicht die Absorption des Sauerstoffgases aus der Luft hindert, ein spec. Gew. von 8,921, welches unter einem Drucke von 300000 Pfund der hydraulischen Presse blofs auf 8,930 steigt, also beträgt die Zunahme so wenig, dass sie nicht sowohl von einer Annäherung der Kupferatome, als von einer Verminderung etwa noch vorhandener hohler Räume abzuleiten ist. Scheerer u. Marchand. — Frühere Angaben: Geschmol-

zen 8,788, geschmiedet 8,878 Brisson; geschmolzen 8,85, geschmiedet 8,95 Berzelius; geschmolzen 8,90 Herapath; geschmolzen 8,8969; nach dem Glühen und Schmelzen mit Kohle 8,926; nach dem Schmelzen an der Luft 8,6345. Karsten. — Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe ausgezeichnet.

Im feinpulvrigen Zustande ist das Kupfer ein zartes, dunkelrothes, mattes Pulver, welches zusammengepresst beim Glühen zu einer dichten Masse zusammenschweifst. — Man erhält das Kupferpulver: 1. Durch Reduction des kohlensauren Kupferoxyds in einem Strom von Wasserstoffgas bei sehr schwacher Hitze. Osann (*Pogg.* 52, 406). — 2. Durch Kochen von concentrirter Kupfervitriollösung, welche keine freie Säure hält, mit destillirtem Zink. Ist [375] die Flüssigkeit entfärbt, was schnell erfolgt, so wird das Kupferpulver nach Entfernung des Zinks mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, anhaltend mit Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier ausgepresst und unter 75° getrocknet, oder in einer warmen Retorte durch deren Tubulus Wasserstoffgas geleitet wird. R. Böttger (*Ann. Pharm.* 39, 172). — 3. Man glüht ein Gemenge aus 5 Th. Halb-Chlorkupfer, 6 trocknem kohlensauren Natron und mit Salmiak, und wäscht mit Wasser aus. Wöhler u. Liebig (*Pogg.* 21, 582). — Das Kupferpulver lässt sich nach dem Zusammenpressen auf dieselbe Weise zusammenschweifsen, wie Platin nach Wollastons Verfahren, nur muss die Oxydbildung durch jedesmaliges Tränken mit Oel vor dem Glühen verhindert werden. Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). Auf dieser Schweifsbarkeit des Kupfers beruht Osanns Verfahren, Kupferabdrücke durch Pressung und Glühen darzustellen (*Pogg.* 52, 406).

Das Kupfer schmilzt bei 1207° Guyton-Morveau, bei 1398° Daniell, leichter als Gold, schwieriger als Silber, und zeigt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Beim Erstarren dehnt es sich aus. Auf seiner spiegelnden Oberfläche entstehen und verschwinden schnell einige matte sternähnliche Flecken, bis sie erstarrt ist. Karsten. — Oxydulhaltendes Kupfer schmilzt leichter, als reines Kupfer, aber nicht so dünn, sondern fliefst in dickeren, langsamer erstarrenden Strömen. Die matten Flecken auf seiner Oberfläche sind gröfser, zeigen nicht die lebhafte Bewegung, und nehmen zu, bis die Oberfläche erstarrt ist. Beträgt das Oxydul viel, so erfolgt beim Erstarren keine Ausdehnung. Auch 0,1 Proc. Kalium, Zink oder Blei reicht hin, um die Ausdehnung beim Erstarren zu hindern. Koklenstoffhaltiges Pulver verhält sich beim Schmelzen wie reines, nur ist die Bewegung der schnell entstehenden und verschwindenden Flecken noch lebhafter. Karsten.

Im geschmolzenen Zustande absorbirt das Kupfer aus der Luft ein wenig Sauerstoffgas, welches beim Erstarren wieder entweicht, und das Kupfer theils blasig macht, theils, bei raschem Erkälten, die schon gebildete Rinde zersprengt und das *Spritzen* oder *Spratzen* des Kupfers veranlasst. Diese zuerst von Lucas angegebene, von Chevillot und Schweigger-Seidel (*Schw.* 53, 195) bestrittene Thatsache wird durch folgende Beobachtungen bestätigt: Kupfer, an der Luft in Fluss erhalten, bewirkt beim Ausgiefsen in Wasser heftige Verpuffungen; diese zeigen sich nicht, wenn es zuvor ½ Stunde unter Kohlenpulver geschmolzen wird; in ersterem Falle ist das Kupfer spröde [durch Kupferoxydul?], in letzterem ductil. Lucas (*Ann. Chim. Phys.* 12, 402). Es entstehen auch fürchterliche Explosionen, wenn man auf die noch nicht erstarrte Oberfläche des Kupfers Wasser giefst. — Wenn das Kupfer nach dem Garmachen spritzt, wobei aus ihm kleine Körner als *Spritzkupfer* 8 Zoll in die Höhe geschleudert werden, Gilbert (*Gilb.* 37, 278), so ist es spröde, während das nicht spritzende ductil ist. Schweigger-Seidel. — Beim Spritzen des Kupfers hört man deutlich das Zischen des sich entwickelnden Gases. Marx (*Schw.* 55, 108). — Schmelzt man Kupfer unter einer Decke von Kochsalz, so zeigt es nach dem Erstarren eine glatte Oberfläche und beim Zersägen keine Blasenräume; aber das unter einer Decke von Flussspath, oder Flussspath mit Glas, oder Borax mit Glas, oder kohlensaurem Natron mit Glas geschmolzene Kupfer zeigt beim Zersägen nahe unter der Oberfläche Blasenräume, und auf dieser den Blasen entsprechende warzige Erhöhungen; bei langsamem Erkalten nach dem

Schmelzen betragen die Blasenräume weniger, daher dann das spec. Gew. gröfser ausfällt, aber noch unter dem wahren spec. Gew. des Kupfers liegt. Das Kochsalz bildet eine gut geschmolzene Decke, welche den Zutritt der Luft völlig abzuhalten scheint; Flussspath oder Flussspath [376] mit Glas kommt nicht in völligen Fluss, und hält daher die Luft nicht ab; bei Borax mit Glas und bei kohlensaurem Natron mit Glas ist anzunehmen, dass das Kupfer diesen Verbindungen Sauerstoff entzieht [oder wohl, dass diese Flüsse aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen' und an das Kupfer abzutreten vermögen]. MARCHAND u. SCHEERER (*J. pr. Chem.* 27, 195).

Das Kupfer kommt in heftiger Weifsglühhitze, z. B. im Knallgasgebläse, ins Kochen.

Verbindungen des Kupfers.

Kupfer und Sauerstoff.

1. Das zusammenhängende Kupfer oxydirt sich an trockner Luft und auch an feuchter, wenn sie keine Kohlensäure hält, nicht bei gewöhnlicher Temperatur; bis zum Glühen erhitzt läuft es gelb, dann violett an, und überzieht sich dann mit einer schwarzen Rinde, welche nach aufsen aus Oxyd, nach innen aus Oxydul besteht, und beim Erkalten, besonders bei raschem Abkühlen in Wasser, in Schuppen abfällt. *Kupferhammerschlag.* Glüht man Kupferblech 4 bis 7 Stunden lang heftig roth in einer Muffelröhre, so verwandelt es sich fast blofs in Oxydul, erst wenn das Metall im Innern völlig verschwunden ist, entsteht mehr Oxyd. ANTHON (*Repert.* 76, 216). Das feinvertheilte Kupfer verbrennt an der Luft noch weit unter der Glühhitze zu Oxyd. Bei der Schmelzung des Kupfers an der Luft im Grofsen bilden sich oft grofse Krystalle von Oxydul. MITSCHERLICH. Bis zum Kochen weifsgeglüht, verbrennt das Kupfer mit hellgrünem Lichte zu Oxyd. *Kupferblumen, Flores Cupri.* — 2. Mit kohlensäurehaltender Luft und Wasser in Berührung, läuft das Kupfer schwarzgrau, dann blaugrün an. *Kupferrost,* auch sogen. *Grünspan.* V. BONSDORFF (*Pogg.* 42, 337). Jahrhunderte lang unter der feuchten Erde vergrabenes Kupfer verwandelt sich aufsen in kohlensaures Kupferoxyd, *Aerugo nobilis*, und innen in krystallisches Kupferoxydul. Bald zeigt sich aufsen grünes kohlensaures Kupferoxyd, darunter Oxydul, darunter noch unverändertes Metall, NÖGGERATH (*Schw.* 43, 129); bald aufsen grünes und blaues kohlensaures Kupferoxyd, und das Innere oft ganz in Würfel und Cubooktaeder von Oxydul verwandelt, BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 106). — Unter verdünnter Kalilauge, in welcher Eisen blank bleibt, oxydirt sich das Kupfer, besonders schnell da, wo es mit Luft und Lauge zugleich in Berührung ist. PAYEN (*J. Chim. med.* 9, 205). Kupfer, mit concentrirter Kali- oder Natron-Lauge benetzt, wird an der Luft schon in einigen Stunden braunschwarz, mit verdünnter langsamer; noch langsamer, wenn es sich in dieser an der Luft eingetaucht befindet, aber schneller, als unter reinem Wasser; in Wasser, welches $^1/_{300}$ Kali hält, erfolgt die Schwärzung in einigen Tagen; unter sehr verdünntem kohlensauren Kali verändert es sich wenig, unter Kalkwasser, auch wenn es mit der doppelten Wassermenge verdünnt ist, behält es seinen Glanz. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 14, 107). — Das Kupfer oxydirt sich leicht unter Salzlösungen; weniger, wenn ihm kohlensaures Kali zugefügt ist; unter, mit kohlensaurem Natron versetzter Kochsalzlösung überzieht es sich in einigen Tagen mit einer braunen Haut von Oxydul, und wird dadurch bronzirt. WETZLAR (*Schw.* 49, 488). — 3. Das Kupfer zersetzt erst in der Weifsglühhitze [377] ein wenig den Wasserdampf, sehr langsam etwas Oxyd bildend. REG-

NAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 364). Es entwickelt beim Kochen mit Salzsäure. A. VOGEL (*Schw.* 32, 301), oder verdünnter Schwefelsäure kein Wasserstoffgas. — 4. Es zersetzt das erhitzte Vitriolöl und die Salpetersäure unter Entwicklung von schwefliger Säure oder Stickoxyd, und Bildung eines Oxydsalzes.

A. *Kupferoxydul.* Cu_2O.

Rothes Kupferoxyd, Protoxyde de Cuivre. — Findet sich in der Natur als *Rothkupfererz*, welches durch Oxydation des Kupfers auf nassem Wege entstanden zu sein scheint.

Darstellung. 1. Man setzt sehr dicke Kupferdrähte unter der Muffel zuerst $^1/_2$ Stunde lang der Weifsglühhitze aus, dann einige Stunden der dunkeln Rothglühhitze. An den übrig bleibenden Kern von Metall setzt sich das Kupferoxydul in schwarzen Krystallmassen von purpurrothem Pulver. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 20, 505). — 2. Man setzt 1 Th. durch Fällung mittelst Eisens erhaltenes fein vertheiltes metallisches Kupfer mit $1^1/_4$ Kupferoxyd in einem verschlossenen Gefäfse einer schwachen Glühhitze aus, CHENEVIX; oder schichtet Kupferblech mit wenig Oxyd und glüht, worauf sich das überschüssige Kupfer leicht vom Oxydul trennen lässt, BERZELIUS. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von 24 Th. entwässertem Kupfervitriol und 29 Th. Kupferfeile in einer Porcellanretorte oder in einem gut verschlossenen Tiegel, wobei sich schweflige Säure entwickelt, und öffnet das Gefäfs erst nach völligem Erkalten. Die gebildete rothbraune körnige Masse gibt ein rothes Pulver und ist frei von Schwefel und metallischem Kupfer. ULLGREN (*Pogg.* 55, 527). — 4. Man erhitzt 100 Th. krystallisirten Kupfervitriol mit 57 Th. krystallisirtem einfach-kohlensauren Natron, bis das Krystallwasser verjagt ist, mengt den gepulverten Rückstand mit 25 Th. Kupferfeile, stampft das Gemenge fest in einen Tiegel, setzt diesen 20 Minuten lang der Weifsglühhitze aus, und wäscht die erkaltete Masse nach dem Pulvern mit Wasser aus. So erhält man ungefähr 50 Th. schön rothes Oxydul. Nimmt man die doppelte Menge von kohlensaurem Natron, so dass es zur Aufnahme aller Schwefelsäure hinreicht, so erhält man ein mit Oxyd gemengtes Oxydul. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 54, 216; auch *J. pr. Chem.* 2, 167). — 5. Man schmelzt ein Gemenge von 5 Th. Halb-Chlorkupfer (durch Abdampfen des salzsauren Kupferoxyds und Schmelzen des Rückstandes im Tiegel dargestellt) und 3 Th. wasserfreiem kohlensauren Natron im bedeckten Tiegel bei gelinder Glühhitze und wäscht aus. Es bleibt ein schön rothes, nicht krystallisches Pulver. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 581). — 6. Man zersetzt Halb-Chlorkupfer in einer verschlossenen Retorte mit wässrigem kohlensauren Kali, wäscht das niedergeschlagene Kupferoxydulhydrat, bei sorgfältig abgehaltener Luft, in der Retorte mit ausgekochtem Wasser aus, und erhitzt [378] es dann in ihr. PROUST. — 7. Man erhitzt Kupferoxydhydrat mit Zuckerlösung, welche etwas Kali hält; das Hydrat löst sich nach und nach, und fällt sogleich wieder, durch den Zucker zu gelbem Oxydul [Hydrat?] reducirt, nieder. HUNTON (*Phil. Mag. J.* 11, 154). — Oder, bequemer: Man versetzt eine wässrige Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und 1 Zucker mit so viel Natron, dass sich das gefällte Kupferoxydhydrat wieder löst, und erwärmt gelinde die blaue Flüssigkeit. Das Oxydul fällt frei von

Wasser als luftbeständiges, unter dem Mikroskop krystallisch erscheinendes Pulver nieder. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 450). — Oder man giefst kalt gesättigte Kupfervitriollösung in Kalilauge, zertheilt 9 Th. des so erhaltenen, auf Leinwand gewaschenen, noch feuchten, ausgepressten Hydrats durch Umschütteln in einer Lösung von 27 Th. Zucker in 60 Th. Wasser, fügt hierzu eine Lösung von 18 Th. Kalihydrat in 60 Th. Wasser, schüttelt, filtrirt durch Leinwand, und erhitzt die dunkelblaue Flüssigkeit unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade, wobei sie sich unter Absatz schön rothen Oxyduls zersetzt. Dieses wird ausgesüfst, zwischen Papier ausgepresst, und vorsichtig getrocknet. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 176).

Eigenschaften. Das natürliche und künstliche ist nach *Fig.* 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 u. a. Gestalten des regulären Systems krystallisirt; spaltbar nach o. Durch heftiges Glühen des künstlichen Oxyduls in einem eisernen Tiegel erhielt PHILLIPS (*Ann. Phil.* 17, 150) abwechselnde Schichten von Kupfer und von Oxydul, welches letztere in Oktaedern und Würfeln krystallisirt war. Härter als Kalkspath. Spec. Gew. des natürlichen 5,300 P. BOULLAY, von sehr reinen Krystallen 5,749 bei 4° im Vacuum ROYER u. DUMAS, 5,751 KARSTEN, 6,093 HERAPATH. Demantglänzend ins Halbmetallische; bräunlich cochenillroth. Das Pulver des natürlichen und künstlichen ist um so lebhafter karminroth, je feiner und reiner es ist.

Die *Kupferblüthe*, welche ebenfalls Kupferoxydul ist, und dem Rothkupfererz zugezählt wird, erscheint in karminrothen haarförmigen Krystallen, welche nach G. SUCKOW (*Pogg.* 34, 528) gerad abgestumpfte 6seitige Säulen sind, nach einem Rhomboeder spaltbar, dessen Scheitelkanten = 99° 15'. [KENNGOTT fand Kupferblüthe in rhombischen Säulen mit abgestumpften Kanten. L.] KERSTEN (*Schw.* 47, 294) fand in dem Erz von Rheinbreitenbach etwas Selen, aber nach SUCKOW sind die reineren Krystalle reines Kupferoxydul, und nur die angelaufenen halten höchstens 1 Proc. Selen und Arsen.

			BERZELIUS.	CHENEVIX.	PROUST.	
2Cu	64	88,88 ..	88,88 .. bis 88,97	88,5	86,2	bis 85,5
O	8	11,11 ..	11,11 .. „ 11,03	11,5	13,8	„ 14,5
Cu^2O	72	100,00	100,00 100,00	100,0	100,0	100,0

($Cu^2O = 2 . 395,7 + 100 = 891,4$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch gelindes Glühen mit Kohle oder Wasserstoffgas zu Metall; durch Kalium, etwas über dessen Schmelzpuncte, unter Feuerentwicklung zu Metall. Durch Behandeln mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder kalter, sehr verdünnter Salpetersäure in sich als ein rothes Pulver ausscheidendes Metall und in sich auflösendes [379] Oxyd. PROUST. Durch Behandeln mit wässrigem Brom in Bromkupfer und Kupferoxyd. BALARD. — PROUST's Angabe, dass sich das Oxydul bei zu starkem Erhitzen in ein braunes Gemenge von Oxyd und Metall verwandle, widerspricht den Darstellungsweisen des Oxyduls (1, 3, 4 u. 5).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Kupferoxydulhydrat.* — 1. Man zersetzt Halb-Chlorkupfer, oder dessen Lösung in Salzsäure, durch überschüssiges Kali oder Natron. — PROUST. — 2. Man erhitzt frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit einer wässrigen Lösung von Milchzucker, die etwas kohlensaures Natron hält, zum Sieden, bis es in wenigen Minuten pomeranzengelb gefärbt ist, verdünnt mit Wasser, und wäscht. BÖTTGER. — Pomeranzengelbes Pulver. — Das nach (1) dar-

gestellte Hydrat, längere Zeit auf 100° erhitzt, behält sein Wasser und seine Farbe, nur dass diese satter wird; bei 360° verliert es sein Wasser, welches blofs 3 Proc. beträgt, und behält doch noch die Pomeranzenfarbe, welche erst bei anfangendem Weifsglühen in Roth übergeht. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 450). An der Luft geht das Oxydulhydrat in Oxydhydrat über.

b. Mit wenigen Säuren zu *Kupferoxydulsalzen.* — Da das Kupferoxydul mit den meisten Säuren, wie Phosphor-, Schwefel-, Klee-, Wein-, Citron-, Essig- und sehr verdünnter Salpeter-Säure in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall zerfällt, und da es durch einige andere Säuren höher oxydirt wird, so kennt man nur wenig Kupferoxydulsalze. — ⌈Nach FREMY (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 391) löst sich Kupferoxydulhydrat, wie es durch Zersetzung von wässrigem salzsauren Halbchlorkupfer mit kohlensaurem Kali oder Natron erhalten wird, in allen, selbst den schwächsten Säuren, zu Kupferoxydulsalzen; wasserfrei geworden — was unter noch nicht erklärten Umständen, selbst unter Wasser geschehen kann — verliert es seine basische Eigenschaft und wird durch Säuren zersetzt. W.⌉ — Die Kupferoxydulsalze sind farblos oder roth; sie verwandeln sich, im feuchten Zustand der Luft dargeboten, in Oxydsalze; dessgl. durch Salpetersäure oder unterchlorige Säure. Sie geben mit Hydrothion und Hydrothionammoniak einen schwarzen, im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag von Halb-Schwefelkupfer. Fixe Alkalien scheiden pomeranzengelbes Oxydulhydrat aus. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss geben ein farbloses, sich an der Luft bläuendes Gemisch. Kohlensaures Kali fällt pomeranzengelbes Hydrat; Iodkalium: bräunlichweifses Halbiodkupfer; Einfach-Cyaneisenkalium: einen weifsen; sich an der Luft braunroth färbenden, und Anderthalb-Cyaneisenkalium einen braunrothen Niederschlag.

c. Mit Ammoniak. — d. Mit Borax und Glasflüssen zu rothen Gemischen.

B. *Kupferoxyd.* CuO.

Schwarzes Kupferoxyd, Deutoxyde de Cuivre. — Findet sich als *Kupferschwärze.*

Darstellung. 1. Durch langes Glühen des Kupfers an der Luft. — 2. Man glüht heftig das schwefelsaure Kupferoxyd oder gelinder das kohlen- oder salpeter-saure. — 3. Man setzt nach FICINUS ein Gemenge von 1 Th. Kupferfeile und 2 zerflossenem salpetersauren Kupferoxyd der Luft aus, bis Alles in festes, grünes, basisches Salz verwandelt ist, und glüht dieses.

[380] *Eigenschaften.* Um das Kupferoxyd krystallisch zu erhalten, erhitzt man $^1/_2$ Gramm desselben mit 2 bis 3 Gramm kalkfreiem Kalihydrat bis zum anfangenden Glühen, wäscht die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus, und trennt durch Schlämmen das flockige Kupferoxyd vom krystallischen. Dieses besteht aus lebhaft metallglänzenden, regelmäfsigen Tetraedern. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 122). — ⌈Die Kupferschwärze hat sich in braunschwarzen erdigen oder derben Massen gefunden und in stahlgrauen oder schwarzen metallglänzenden Würfeln von der Härte des Kalkspaths (*Sill. amer. J.* (2) 8, 273) Spec. Gew. = 6,25 WHITNEY; 5,952 RAMMELSBERG (*Pogg.* 80, 286); 5,141 bis 5,386 TESCHEMACHER u. HAYES (DONA's *Syst. of Min.* 3 Edit. 481). L.⌉

— Gewöhnlich erscheint das Kupferoxyd in braunschwarzen spröden Schuppen und Körnern, oder als braunschwarzes Pulver, dessen Farbe bei stärkerem Erhitzen vorübergehend reiner schwarz erscheint. Spec. Gew. 6,401 Herapath, 6,4304 Karsten. Schmilzt in äufserst starker Hitze, und gesteht zu einer Masse von krystallischem Bruche.

			Proust.	Berzelius. früher.	Berzelius. später.	Gay-Lussac.
Cu	32	80	80	80 bis 80,13	79,825	80,28
O	8	20	20	20 „ 19,87	20,175	19,72
CuO	40	100	100	100 100,00	100,000	100,00

(CuO = 395,7 + 100 = 495,7. Berzelius.)

Zersetzungen. Durch gelindes Glühen mit Kohle oder Wasserstoffgas zu Metall. Es wird vor dem Löthrohr auf der Kohle sehr leicht reducirt; im gepulverten Zustande auf einem Löffel nicht bis zum Glühen erhitzt, und in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche gebracht, wird es unter Erglühen und Wasserbildung zu Metall reducirt. Berzelius. Die zur Reduction durch Wasserstoffgas erforderliche niedrigste Temperatur ist die Siedhitze des Leinöls. Schrötter. Durch Kalium und Natrium, etwas über dem Schmelzpunct dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung zu Metall. Mit schmelzendem Cyankalium liefert es Kupfer und cyansaures Kali. Liebig. — Mit Kupfer gelinde geglüht, wird es zu Oxydul. — Mit Phosphor gibt es beim Glühen Phosphorkupfer und phosphorsaures Kupferoxyd. — Mit Phosphoroxyd gemengt, verzischt es bei Annäherung einer glühenden Kohle zu phosphorsaurem Kupferoxyd und zu lebhaft glühenden geschmolzenen Kugeln von Phosphorkupfer. Leverrier. — Sein Gemenge mit überschüssigem Schwefel zerfällt beim Glühen in Schwefelkupfer, schweflige Säure und eine Spur schwefelsaures Kupferoxyd. [$2CuO+2S=Cu^2S+SO^2$]. Ist dagegen das Kupferoxyd überschüssig, so entsteht Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd, und nur eine Spur schweflige Säure, aufser wenn man die Hitze bis zur Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds steigert. [$7CuO+S=CuO,SO^3+3Cu^2O$.] Max Jordan (*J. pr. Chem.* 28, 222). — Beim Kochen des Kupferoxyds mit wässrigem Einfach-Chlorzinn fällt Zinnoxyd nieder; während sich Halb-Chlorkupfer löst. Proust, A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 85). — Eisenoxydulhydrat verwandelt sich mit Kupferoxydhydrat in Eisenoxydhydrat und, durch Ammoniak ausziehbares, Kupferoxydulhydrat. $2FeO+2CuO=Fe^2O^3+Cu^2O$. Levol (*Ann. Chim. Phys.* 65, 320; auch *J. pr. Chem.* 14, 115). — Bei Gegenwart von Kali oder Natron wird das Kupferoxyd durch arsenige Säure in der Wärme in Kupferoxydul [381] und arsensaures Alkali zersetzt. Man versetzt die Lösung von 160 Th. (4 At.) Kupferoxyd in Schwefelsäure mit 100 Th. (wenig über 1 At.) arseniger Säure und überschüssigem Natron, und digerirt gelinde unter öfterem Schütteln, bis alles Oxyd in Oxydul verwandelt ist; die Flüssigkeit hält arsensaures Natron. $4CuO+AsO^3=2Cu^2O+AsO^5$. Bei Anwendung von Ammoniak wird nur ein Theil des Oxyds als Oxydul gefällt; der andere bleibt mit blauer Farbe im Ammoniak gelöst, und erst bei Zusatz von Kali oder Natron erfolgt Entfärbung. Kohlensaures Kali oder Natron, so wie Aetzkalk, bilden mit Kupferoxyd und arseniger Säure kein Oxydul. Bonnet (*Pogg.* 37, 300). — Beim Schmelzen des Einfach-Schwefeleisens mit Kupferoxyd bildet sich Schwefelkupfer. Karsten (*Schw.* 66, 401). — Beim Kochen mit verschiedenen organischen Materien, z. B. mit Terpentinöl, wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Kupferoxydhydrat.* — Man fällt in der Kälte ein gelöstes Kupferoxydsalz durch schwach überschüssige verdünnte Kalilauge, wäscht den blauen Niederschlag schnell mit kaltem Wasser aus, und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Gewöhnlich schwärzt sich das Hydrat durch Beimengung von trocknem Kupferoxyd schon während des Waschens und Trocknens. Dauerhafter ist es nach PALMSTEDT, wenn es aus, mit Wasser ausgekochtem, kohlensauren Kupferoxyd durch Kalilauge dargestellt wird. — Erscheint nach dem Trocknen in grünlichblauen, zerbrechlichen Stücken, von muschligem Bruche; schmeckt stark metallisch. — Hält sich im trocknen Zustande auch bei 100° unzersetzt, wird aber bei etwas höherer Temperatur zu trocknem schwarzen Oxyd. z. B. auf Papier bei einer Hitze, durch welche dieses nicht verkohlt wird. Auch unter Wasser hält es 100° aus [?]; aber längere Zeit darunter aufbewahrt, geht es, besonders bei Einwirkung des Sonnenlichts, unter bedeutender Volumabnahme in schwarzes Oxyd über. (Auch beim Kochen unter Kalilauge wird es zu schwarzem Oxyd.) Weingeist zersetzt nicht das frische oder getrocknete Hydrat. PROUST (*Ann. Chim. Phys.* 32, 41). Auch manches im Handel vorkommende *Bleu verditre* oder *Bremer Grün* ist Kupferoxydhydrat. Man fällt die Kupfervitriollösung durch Kalilauge von 15° B., wäscht den Niederschlag aus, behandelt ihn nochmals mit Kalilauge von 15 bis 18° B., und wäscht ihn wieder aus. Die Aetzlauge muss noch etwas Kohlensäure halten, wie sie gewonnen wird durch Löschen von 50 Th. Kalk in einer wässrigen Lösung von 80 Th. Pottasche, sonst wird die Farbe verdorben. GENTLE.

			PROUST.
CuO	40	81,63	75
HO	9	18,37	24
CO^2	.	.	1
CuO,HO	49	100,00	100

b. Mit Säuren zu *Kupferoxydsalzen.* — Das Kupferoxyd hat eine gröfsere Affinität gegen die Säuren, als das Oxydul; es löst sich in ihnen auch nach dem Glühen mit Leichtigkeit und unter Wärmeentwicklung; noch schneller löst sich das Hydrat und das kohlensaure Oxyd. Dieselben lösen sich auch in Ammoniaksalzen, und entwickeln beim Kochen daraus das Ammoniak. Die wasserfreien Kupferoxydsalze sind meistens [382] weifs, die wasserhaltenden blau oder grün gefärbt. Sie sind meistens in Wasser auflöslich, schmecken alsdann unangenehm metallisch, und röthen Lackmus. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch erst in starker Hitze. Auf Kohle mit kohlensaurem Natron in der innern Löthrohrflamme geben sie metallisches Kupfer; gegen Borax und Phosphorsalz verhalten sie sich wie Kupferoxyd, mit Phosphorsalz und Kochsalz am Platindraht geschmolzen, ertheilen sie der Löthrohrflamme eine blaue Farbe.

Aus den gelösten Kupferoxydsalzen wird das Kupfer metallisch gefällt: 1. Durch Phosphor. So aus schwefelsaurem Kupferoxyd. BORCK (*Diss. de reductione metallorum.* Tubing. 1804), GROTTHUSS. In einem verschlossenen Gefäfse ist die Lösung in einigen Tagen völlig entfärbt, und hält kein Kupfer mehr, blofs Schwefel- und Phosphor-Säure, und der Phosphor ist mit einer glänzenden Kupferhaut überzogen; nach mehreren Monaten findet sich zwischen dieser Haut und dem übrigen Phosphor schwarzes Phosphorkupfer. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 109). — Das salpetersaure Kupferoxyd muss verdünnt angewandt werden, wenn sich Kupfer in gröfserer Menge reduciren soll; in einer concentrirteren Lösung entsteht eine schwarze Rinde auf dem Phos-

phor, mit wenig metallischem Kupfer; diese verschwinden bei längerem Luftzutritt unter Bildung blauweifser Flocken von phosphorsaurem Oxyd Borck. In verschlossenen Gefäfsen ist die Wirkung beim salpetersauren ganz wie beim schwefelsauren Kupferoxyd; neben sehr glänzendem Kupfer setzt sich viel Phosphorkupfer ab, welches den übrigen Phosphor durch und durch schwärzt; bei längerem Stehen wird das Kupfer, indem die in der entfärbten Flüssigkeit freigewordene Salpetersäure unter einiger Stickoxydentwicklung einwirkt, matter. A. Vogel. — Die verdünnte Lösung des essigsauren Kupferoxyds wird in verschlossenen Gefäfsen blasser, setzt grünweifse Flocken von phosphorsaurem Kupferoxyd ab, und ertheilt dem Phosphor erst einen schwarzen, hierauf einen kupferrothen Ueberzug. A. Vogel. — Unter salzsaurem Kupferoxyd erhält der Phosphor, unter Fällung von viel weifsem und rothweifsem Halbchlorkupfer, einen schwarzen Ueberzug. Borck. In einer verdünnten Lösung des salzsauren Kupferoxyds bedeckt sich der Phosphor mit Kupfer; aber in einer concentrirten wird er, nach vorangegangener reichlicher Fällung von weifsem Halbchlorkupfer, durch Phosphorkupfer durch und durch geschwärzt. Die Lösung wird hierbei anfangs dunkel, dann blassgelb, und hält Halbchlorkupfer in Salzsäure gelöst; beim Einkochen setzt sie unter Salzsäureverlust dieses ab; bei weiterem Einkochen gibt sie unter Phosphorwasserstoffgasentwicklung einen schwarzen Niederschlag von Phosphorkupfer. A. Vogel. Hiernach scheint sie phosphorige Säure zu enthalten. — 2. **Durch unterphosphorige Säure.** — Kupfervitriollösung setzt, mit dieser Säure gelinde erwärmt, unter Wasserstoffgasentwicklung Kupfer ab. Wurtz. — 3. **Durch Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Wismuth.** — Auf salpetersaures Kupfer wirkt Zink am schnellsten, hierauf folgt Blei, dann Zinn, dann Kadmium. Fischer (*Pogg.* 8, 492). — *Zink* fällt aus den Kupfersalzen, auch wenn sie viel freie Säure halten, anfangs schwarzes zinkhaltendes Kupfer, hierauf erst reines, kupferrothes, weil der Niederschlag bei seiner Vergröfserung vom Zink abfällt, und für sich eine galvanische Kette bildet, aus welcher sich das Zink auflöst. Wetzlar (*Schw.* 50, 98). — Aus salzsaurem Kupferoxyd fällt das Zink neben Kupfer auch Halbchlorkupfer. Fischer. — Auch in Weingeist gelöstes salpetersaures Kupferoxyd wird durch Zink reducirt. Fischer (*Gilb.* 72, 289). — Bei 90° schlägt das Zink aus der [383] Lösung von 1 Th. Kupfervitriol in 3 Th. Wasser unter reichlicher Wasserstoffgasentwicklung neben dem Kupfer zugleich Kupferoxyd nieder. Leykauf (*J. pr. Chem.* 19, 124). — Das *Kadmium* fällt aus der salpetersauren Lösung schwarzes, kadmiumhaltendes Kupfer, und aus der salzsauren neben Kupfer auch Halbchlorkupfer. Fischer. — *Zinn* fällt das schwefel-, salz- und salpeter-saure Kupferoxyd, nicht das neutrale essigsaure. Schliefst man Kupfervitriollösung, welche keine freie Säure hält, mit Stanniol in eine Flasche ein, so geht sie nach einiger Zeit in eine farblose Lösung von schwefelsaurem Zinnoxydul über, welche durch kleinere Mengen von Kali nicht bleibend getrübt wird, also freie Säure zu enthalten scheint, und auf dem Zinn findet sich ein theils schwarzer, theils messinggelber Niederschlag von Kupferzinn, und einige glänzende Blättchen desselben setzen sich an die Wandungen ab. Wetzlar (*Schw.* 50, 99). Bei der Fällung des salpetersauren Kupferoxyds fällt mit dem Kupfer zugleich Zinnoxyd nieder. Fischer. — *Blei* fällt das salz- oder salpetersaure, nicht (schwach, Fischer) das schwefelsaure Kupferoxyd. Wetzlar. Das durch Blei reducirte Kupfer ist metallglänzend. Fischer. — *Eisen* wirkt auf möglichst neutrales wässriges salpetersaures Kupferoxyd nicht ein, aufser, sehr langsam, bei längerem Stehen an der Luft; angesäuerte Kupfersalze fällt es rasch. Fischer (*Pogg.* 8, 492). Hält das salpetersaure Kupferoxyd die geringste Menge von salpetersaurem Silberoxyd beigemischt, so wird das Eisen dadurch passiv (I, 326—329) und fällt nicht die geringste Menge Kupfer. Wetzlar, Fischer (*Pogg.* 10, 604). Aus Kupfervitriollösung fällt Eisen das Kupfer rasch, erst als einen kupferrothen Ueberzug, dann als ein dunkelbraunes pulvriges Gemeng von Kupfer und basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Fischer. Das aus neutraler Kupfervitriollösung gefällte Kupfer ist durch Eisengehalt schwarz, und wird erst unter verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffgasentwicklung roth. Auch wenn die Kupfervitriollösung freie Säure hält, kann sich dem gefällten Kupfer Eisen beimischen. Wetzlar. Aus salzsaurem Kupferoxyd fällt

Eisen aufser Kupfer auch Halbchlorkupfer. FISCHER. Auch aus der weingeistigen Lösung des Einfach-Chlorkupfers reducirt Eisen das Kupfer. WETZLAR. Eine Kupfervitriollösung, welche in 25000 Th. 1 Th. Kupfer hält, röthet nach 2 Stunden noch das Eisen; bei 50000 und 100000 Th. Flussigkeit auf 1 Kupfer zeigt sich fast nichts. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 580). Die Gränze der Röthung des Eisens zeigt sich bei 1 Th. Kupfer auf 156000 Th. Lösung, wenn dieser 1 Tropfen Salpetersäure zugefügt ist. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 51). Das Eisen fällt nicht die Lösung des salpetersauren Kupferoxyds in Weingeist, selbst nicht bei Zusatz von Salpetersäure; und auch nicht die wässrige Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali. WETZLAR. — *Nickel* wirkt gar nicht fällend auf ein gebildetes Kupfersalz, aber beim Auflösen einer Legirung von Kupfer und Nickel in einer unzureichenden Menge von Salpetersäure zeigt sich das ungelöst Gebliebene mit Kupfer bedeckt. FISCHER (*Pogg.* 11, 495). — *Wismuth* fällt das salpetersaure Kupferoxyd erst in der Siedhitze, und sehr unvollständig; aus salzsaurem Kupferoxyd schlägt es Halbchlorkupfer mit Wismuthoxyd-Chlorwismuth nieder. FISCHER. — Messing, Silberzink, Silberzinn und Silberblei reduciren nicht die Kupfersalze. FISCHER (*Pogg.* 12, 504). — 4. Durch organische Verbindungen. — *Zucker* fällt aus Kupfervitriollösung beim Kochen metallisches Kupfer. A. VOGEL. — *Holz* bei längerer Berührung. CLEMENT, BISCHOF (III, 376). — Die wässrige Lösung des Kupferoxyds in Weinstein, stark mit Wasser verdünnt, setzt bei mäfsigem Erwärmen Kupfer als zartes rothes Pulver ab; aus einer Kupferlösung, einige Tage in einem glasirten Topfe aufbewahrt, der zum Kochen von Speisen gedient hatte, setzte sich ein Netz von Kupfer ab, den Rissen in der Glasur des Topfes entsprechend. TAILLEFER (*Ann. Chim. Phys.* 31, 100).

Schweflige Säure wirkt auch in der Wärme nicht reducirend [384] auf die Lösungen des Kupferoxyds in stärkeren Säuren; aber schwefligsaure Alkalien färben sie grün durch Bildung von schwefligsaurem Kupferoxyd, welches sich dann, langsam in der Kälte, sogleich beim Kochen in schwefelsaures Kupferoxyd und niederfallendes schwefligsaures Kupferoxydul zersetzt. Bei Ueberschuss der schwefligsauren Alkalien wird so fast alles Kupfer gefällt. BERTHIER (*N. Ann Chim. Phys.* 7, 80). — Schwefligsaures Ammoniak gibt mit Kupferoxydsalzen einen voluminosen hellbraunen Niederschlag. H. ROSE. Kupfervitriollösung, mit schwefliger Säure erwärmt, so wie die Lösung des arsen- oder phosphor-sauren Kupferoxyds in schwefliger Säure, gibt mit wenig Kali einen gelben Niederschlag [von schwefligsaurem Kupferoxydulkali?]. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 30, 39). Ist das Kupferoxyd mit schwächeren Säuren, wie mit arseniger, Essig- oder Ameisen-Säure, verbunden, so scheidet sich beim Erwärmem [schwefligsaures] Oxydul ab. A. VOGEL. — Wässriges Einfach-Chlorzinn fällt aus den Kupfersalzen ein weifses Krystallpulver von Halb-Chlorkupfer. — Auch der Zunder reducirt das Oxyd mancher Kupfersalze zu Oxydul. Beim Kochen von Zucker mit wässrigem essigsauren Kupferoxyd fällt Kupferoxydul nieder, und beim Kochen mit salzsaurem: Halbchlorkupfer. A. VOGEL.

Phosphorwasserstoffgas, durch die Kupfervitriollösung geleitet, schlägt langsam Drittel-Phosphorkupfer nieder. — Hydrothion und Hydrothionalkalien fällen aus den Kupferoxydsalzen braunschwarzes Einfach-Schwefelkupfer, im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich. Bei grofser Verdünnung zeigt sich eine bräunliche Färbung, und zwar noch bis zu einer Verdünnung, bei welcher 100,000 Th. Flüssigkeit 1 Th. Kupferoxyd halten, PFAFF; selbst bis zu 200000 Th. Flüssigkeit auf 1 metallisches Kupfer, LASSAIGNE. Die Lösung von 1 Th. krystallisirtem essigsauren Kupferoxyd in 10000 Th. Wasser und 2500 Th. Salzsäure wird durch Hydrothion noch deutlich getrübt; die in 15000 Th. Wasser und 7500 Salzsäure schwach, die in 40000 Th. Wasser und 20000 Th. Salzsäure nicht mehr. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 133) Mit einer Kupferlösung getränktes Papier, völlig getrocknet, schwärzt sich nicht

in trocknem Hydrothiongas, und absoluter Weingeist, welcher 6 Maafs Hydrothiongas absorbirt hat, wirkt nicht auf trockne Kupfersalze. PARNELL (*J. pr. Chem.* 26, 190). — Aus schwefelsaurem Kupferoxyd schlagen gewässertes Schwefelmangan, Schwefelkobalt oder Schwefelnickel das Kupfer als Schwefelkupfer nieder. ANTHON. — Eine Kupferlösung, mit unterschwefligsaurem Alkali gekocht, setzt schwarzes Schwefelkupfer ab, unter Bildung von Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 33, 241). Wohl so: $CuO,SO^3 + KO,S^2O^2 = CuS + KO,2SO^3$. — Eine Kupfervitriollösung entfärbt sich sogleich mit unterschwefligsaurem Natron, und setzt dann beim Zufügen von Salzsäure bald alles Kupfer als rothbraunes Schwefelkupfer ab, welches vielleicht CuS^2 ist; dasselbe wird bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit schwarz, und zeigt keine Neigung, sich an der Luft zu oxydiren. HIMLY (*Ann. Pharm.* 43, 151). — Iodkalium fällt aus Kupferoxydsalzen weifses Halbiodkupfer unter brauner Färbung der Flüssigkeit durch freigewordenes Iod; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Iodkalium.

Kali und Natron, in unzureichender Menge zugefügt, fällen anfangs blaues Kupferoxydhydrat, welches aber beim [385] Schütteln unter Aufnahme des unzersetzt gebliebenen Salzes in ein grünes basisches Salz übergeht. Bei überschüssigem Alkali fällt Oxydhydrat in voluminosen blauen Flocken nieder, welche beim Kochen des Gemisches zu einem schwarzen Pulver von trocknem Oxyd zusammenfallen. — [Nach VÖLKER (*Ann. Pharm.* 59, 34) löst sich Kupferoxyd in ansehnlicher Menge in starker Kalilauge und die Lösung kann mit vielem Wasser verdünnt werden, ohne das Oxyd wieder abzusetzen. W.] Bei allmäligem Zusatz von Ammoniak unter fleifsigem Schütteln erhält man zuerst ebenfalls grünes basisches Salz, dann blaues Hydrat; dieses löst sich aber in überschüssigem Ammoniak mit dunkel lasurblauer Farbe. Eine bis zur Farblosigkeit verdünnte Kupferlösung färbt sich mit Ammoniak noch deutlich blau. Die blaue Färbung zeigt sich noch, wenn 1 Th. Kupferoxyd in 2000 Th. Säure und Wasser gelöst ist, PFAFF; noch bei 1 Th. Kupfer auf 11750 Flüssigkeit, HARTING; noch bei 1 Th. Kupfer auf 100000 Th. Flüssigkeit, SARZEAU (*J. Pharm.* 16, 516), LASSAIGNE. Das Abweichende dieser Angaben erklärt sich wohl aus der Menge der angewandten Flüssigkeit; je gröfser die Masse, desto eher erkennt man noch die bläuliche Färbung. — Ist dem Kupferoxydsalze ein Eisenoxydulsalz zu gleichen Atomen beigemischt, so fällt Kali ein Gemenge von Kupferoxydulhydrat und Eisenoxydulhydrat; bei der Fällung mit überschüssigem Ammoniak erhält man einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat und eine farblose Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak; bei weniger Ammoniak entsteht ein purpurrothes Gemenge von Eisenoxydhydrat und Kupferoxydul. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 65, 320). — Kohlensaures Kali oder Natron fällt unter Freiwerden von Kohlensäure grünblaues kohlensaures Kupferoxyd, im Ueberschusse der kohlensauren Alkalien in geringer Menge mit bläulicher Farbe löslich. Beim Kochen des Gemisches geht der Niederschlag um so vollständiger in schwarzes Kupferoxyd über, je mehr das kohlensaure Alkali vorwaltet; bei Ueberschuss des Kupfersalzes bleibt er grün und ist ein kohlensäurefreies basisches Salz. — Kohlensaures Ammoniak erzeugt denselben Niederschlag, löst ihn aber, im Ueberschuss zugefügt, reichlich mit lasurblauer Farbe. — Kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk, so wie kohlensaure Bittererde, fällen die Kupferoxydsalze nicht in der Kälte, aber völlig über 60°. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240.) — Phosphorsaures Natron fällt grünweifses phosphorsaures Kupferoxyd, und chromsaures Kali fällt rothbraunes chromsaures Kupferoxyd.

Kleesäure fällt aus den Kupferoxydsalzen pulvriges blaugrünweifses

kleesaures Kupferoxyd; und überschüssiges einfach-kleesaures Kali blaues kleesaures Kupferoxydkali. Auch verdünnte Lösungen, überschüssige Säure haltend, werden durch Kleesäure gefällt. WACKENRODER. — Cyankalium fällt gelbgrünes Einfach-Cyankupfer, sich beim Erhitzen der Flüssigkeit erst gelb, dann weiſs färbend, und sich im Ueberschuss des Cyankaliums lösend. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt mit concentrirteren Lösungen ein dunkelbraunrothes Magma, mit verdünnteren einen dunkel purpurnen Niederschlag, mit sehr verdünnten eine röthliche Färbung. Die röthliche Färbung ist noch erkennbar bei 1 Th. Kupferoxyd auf 78000 Th. Flüssigkeit, HARTING; auf 200000 Th. Flüssigkeit, PFAFF; bei 1 Th. Kupfer auf 400000 Th. Flüssigkeit, LASSAIGNE; bei 1 Th. Kupfer auf 1000000 Th. Flüssigkeit, [386] SARZEAU. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit Kupfersalzen einen dicken braungelben Niederschlag, so wenig, wie der vorige, in Salzsäure löslich. — Xanthonsaures Kali fällt die Kupfersalze in gelben Flocken. — Galläpfeltinctur fällt nicht die Lösungen des Kupferoxyds in stärkeren Mineralsäuren, auſser bei Zusatz von essigsaurem Kali; hieraus, so wie aus reinem essigsauren Kupferoxyd, schlägt sie ein rothbraunes Magma nieder. — Concentrirte Kupferlösungen färben die Guajaktinctur sogleich erst blau, dann grün, verdünnte erst bei Zusatz von etwas Blausäure. Die Guajaktinctur wird durch Ausziehen von 1 Th. Guajakholz mit 4 Weingeist bereitet; die Reaction tritt noch ein bei 1 Th. Kupfersalz auf 450000 Th. Wasser. PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 404).

In Wasser nicht lösliche Kupferoxydsalze lösen sich in Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, oder theilen diesen wenigstens Kupferoxyd mit.

c. Mit Alkalien. — d. In Oelen, Zucker u. s. w. löslich.

C. *Kupferhyperoxyd?*

1. Man schüttelt Kupferoxydhydrat mit sehr überschüssigem, sehr verdünnten Wasserstoffhyperoxyd bei 0°. — 2. Man mischt salpetersaures Kupferoxyd mit überschüssigem wässrigen Wasserstoffhyperoxyd, und schlägt das Kupfer durch eine nicht zu groſse Menge von Kali bei 0° nieder. — Das Oxyd wird mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Flieſspapier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. — Gelbbraunes (bei Verunreinigung mit Oxydhydrat olivengrünes) Pulver, geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Enthält beinahe 2mal soviel Sauerstoff, als das Oxyd. Entwickelt noch unter 100° Sauerstoffgas und wird zu Oxyd; zersetzt sich im feuchten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Stunden. Concentrirtes Kali beschleunigt sehr diese Zersetzung. Nicht in Wasser löslich. Bildet mit Säuren gewöhnliche Kupferoxydsalze und Wasserstoffhyperoxyd. THENARD. Möchte nicht sowohl ein höheres Oxyd des Kupfers sein, wie THENARD will, sondern vielmehr eine Verbindung des Kupferoxyds mit Wasserstoffhyperoxyd.

[D. *Kupfersäure.*

Nicht für sich bekannt. Einige ihrer Salze sind in gelöster Form dargestellt durch Leiten von Chlorgas in Kali- oder Natron-Lauge, worin Kupferoxydhydrat suspendirt war; sie können nicht in fester Form erhalten werden, da sie sogleich nach ihrer Bildung unter heftiger Sauerstoffentwicklung zersetzt werden. Kupfersaurer Kalk ist jedoch als schön rosafarbener Körper erhalten worden, indem man Chlorkalk mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd mischte; er wird nur allmälig zersetzt. KRÜGER (*Pogg.* 72, 445). Nach CRUM (*Ann. Pharm.* 55, 213) ist die darin enthaltene Oxydationsstufe des Kupfers ein Sesquioxyd — Cu^2O^3. W.]

Kupfer und Wasserstoff.

Wasserstoff-Kupfer? — Eine Lösung von wässrigem Kupfervitriol und unterphosphoriger Säure, höchstens bis zu 70° erwärmt, gibt einen gelben, sich bald rothbraun färbenden Niederschlag, 98,78 Th. Kupfer auf 1,22 Wasserstoff haltend (= Cu^2H), beim Erhitzen den Wasserstoff entwickelnd, sich in Chlorgas entflammend, und mit Salzsäure unter Entwicklung der doppelten Wasserstoffgasmenge in Halb-Chlorkupfer verwandelnd. Wurtz (*Compt. rend.* 18, 702).

[Elektrolysirt man eine verdünnte und etwas angesäuerte Kupfervitriollösung durch einen mäfsig starken Strom, so entsteht an der negativen Electrode ein schwarzbrauner Niederschlag, ohne dass zugleich eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Beim Oeffnen der Kette entwickelt sich daraus zuweilen ziemlich plötzlich Wasserstoffgas, ohne dass sich übrigens seine Farbe verändert. Poggendorff (*Pogg. Ann.* 75, 337). L.]

Kupfer und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Kupfer.* — Entsteht oft bei dem Hammergarmachen des Kupfers, wenn es nach der englischen Methode längere Zeit unter einer Schicht Kohlenpulver geschmolzen wird. Vivian (*Ann. Phil.* 21, 121). *Uebergares Kupfer* oder *overpoled Copper* der Engländer. — Wird erhalten durch mehrstündiges Glühen mit Kienrufs geschichteten Kupferblechs, worauf die Hitze bis zum Schmelzen gesteigert wird. Hierbei nimmt das Kupfer höchstens 0,2 Proc. Kohlenstoff auf. Karsten (*Schw.* 66, 395). — Das Kohlenstoff-haltende Kupfer ist blassgelbroth, stark metallglänzend, zeigt auf der nach dem [387] Schmelzen erstarrten Oberfläche ein gestricktes Gefüge, zeigt nach dem Schmelzen einen stark glänzenden, gelbrothen, grobfaserigen und hakigen, und nach dem Schmieden einen gelbrothen, sehnigen Bruch. Es ist in der Kälte ductil, aber bei schwachem Rothglühen zerfährt es unter dem Hammer, und schon bei 0,05 Proc. Kohlenstoffgehalt ist es in der Glühhitze schieferig. Beim Schmelzen an der Luft, besonders bei wiederholtem Umrühren, verliert das Kupfer leicht seinen Kohlenstoff. Karsten.

Der pomeranzengelbe Niederschlag, welchen kohlensaures Natron mit der Lösung des Halb-Chlorkupfers in Salzsäure erzeugt, und welcher beim Auswaschen mit kaltem Wasser ziegelroth wird, ist blofses Kupferoxydulhydrat, frei von Kohlensäure. Gm.

B. *Kohlensaures Kupferoxyd.* — a. *Halb.* — Das wasserfreie Salz kommt nach Thomson (*Outlines of Mineral.* 1, 601) als *Mysorin* vor, welcher 60,75 Kupferoxyd, 16,70 Kohlensäure, 19,50 Eisenoxyd und 2,10 Kieselerde enthält. Künstlich scheint jedoch diese Verbindung nicht erhalten werden zu können. Zwar soll nach Colin u. Taillefert (*Ann. Chim. Phys.* 12, 62) die gewässerte Verbindung beim behutsamen Erhitzen für sich oder beim Kochen unter Wasser in die trockne Verbindung übergehen, welche ein braunes Pulver darstelle. Aber nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 37, 335) entwickelt sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser alle Kohlensäure, so dass das zurückbleibende schwarze Pulver reines Oxyd ist; nach kürzerem Kochen erscheint es zwar auch schwarz, hält aber noch etwas Kohlensäure.

Gewässert. — Findet sich als *Malachit.* — Entsteht beim Aussetzen des Kupfers an Wasser und Luft als *Kupferrost* oder sogen. *Grünspan;* beim Aussetzen des feuchten Kupferoxydhydrats an die Luft, und schneller, wenn man durch das in Wasser vertheilte Hydrat kohlensaures Gas leitet, wobei das Volum abnimmt. Beim kalten Fällen eines Kupferoxydsalzes durch kohlensaures Kali oder Natron entsteht anfangs

unter Kohlensäureentwicklung ein grünblauer Niederschlag, welcher aber allmälig beim Auswaschen, oder sogleich beim Erwärmen entweder durch Kohlensäureverlust, oder nach COLIN u. TAILLEFERT blofs durch Wasserverlust, in das grüne halbsaure Salz übergeht. ⌈Dieses ist nur der Fall, wenn kalte verdünnte Lösungen gleicher Atome Kupfervitriol und einfach-kohlensaures *Natron* (1 Th. Salz in 60 Th. Wasser) vermischt werden. Beim Vermischen von gleichen Atomen Kupfervitriol und einfach-kohlensaurem *Kali* in kalter ebenso verdünnten (a) oder concentrirteren Lösungen (1 Th. Salz auf 6 Th. Wasser) in der Kälte (b) oder im Kochen (c) oder mit einfach-kohlensaurem Natron in kalten concentrirten Lösungen (1 Th. Salz auf 6 Th. Wasser) (d) — oder mit zweifach-kohlensaurem Natron in Lösungen gleicher Atomgewichte in 16 Th. Wasser (e) — entsteht ein blauer voluminoser Niederschlag, der beim Stehen oder Auswaschen grün und dichter wird, und bei 100° getrocknet aus einem Gemenge von 10 At. $2CuO,CO^2+Aq$ mit 1 At. $CuO,3HO$ besteht.

Berechnung.		WEBER. a	b	c	d		e
$21CuO$	71,19	71,08	70,61	71,64	71,27		70,32
$10CO^2$	18,81	18,51	18,48	18,81	18,83		18,06
$13HO$	10,00	10,41	10,91	9,55	9,90		10,31
						SO^3	0,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Beim Vermischen kochender verdünnter Lösungen von Kupfervitriol und kohlensaurem Kali entsteht unter starker Kohlensäureentwicklung ein grüner Niederschlag, der allmälig schwarz wird und aus einem Gemenge von 1 At. CuO,CO^2, 1 At. $3CuO,SO^3$ und 5 At. CuO,HO besteht (a). Beim Vermischen von kochender concentrirter (b) oder verdünnter (c) Lösung von Kupfervitriol und kohlensaurem Natron entstehen Niederschläge, die anfangs blau sind, aber schnell schwarz werden und aus ähnlichen Gemengen in verschiedenen Verhältnissen bestehen.

Berechnung.		WEBER. a	b	c
$9CuO$	76,92	75,76	74,73	79,42
CO^2	4,74	4,69	5,24	1,56
SO^3	8,64	9,88	11,93	10,70
$5HO$	9,70	9,67	8,10	8,32
	100,00	100,00	100,00	100,00

ROSE (*Pogg.* 84, 466). L.⌉ — Spangrünes Pulver. Durch Waschen mit heifsem Wasser wird das Salz lebhafter grün. *Mineralgrün.* Das Salz lässt bei starkem Erhitzen für sich, oder bei kurzem Kochen mit Kalilauge oder längerem mit Wasser, schwarzes Oxyd; es löst sich nicht in Wasser, aber, mit blauer Farbe, in Ammoniaksalzen.

Der *Malachit* zeigt Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 81 u. 84; $u^1 : u = 103° 42'$; $i : m = 118° 11'$; spaltbar nach i und t. Blätterig, faserig, dicht oder erdig. Spec. Gew. 3,7 bis 4,0. Härter als Kalkspath. Smaragdgrün bis grasgrün; durchscheinend bis undurchsichtig.

			BERZELIUS. künstl.	PROUST. künstl.	KLAPROTH. Ural.	VAUQUELIN. Chessy.	PHILLIPS. Chessy.
$2CuO$	80	72,07	71,70	69,5	70,5	70,10	72,2
CO^2	22	19,82	19,73	25,0	18,0	21,25	18,5
HO	9	8,11	8,57	5,5	11,5	8,75	9,3
$2CuO,CO^2 + Aq$	111	100,00	100,00	100,0	100,0	100,10	100,0

[388] b. *Zweidrittel.* — Findet sich gewässert als *Kupferlasur;* nach dem Pulvern *Mineralblau* oder *Bergblau.* — X-System der Kupferlasur 2- u.

1-gliedrig. *Fig.* 81, nebst *a*-, *t*-, *m*- und vielen andern Flächen. $u^1 : u = 98°$ $50'$; $t : m = 92° 15'$; spaltbar nach *a*, u und m. Spec. Gew. 3,831. Härter als Kalkspath. Lasurblau, durchscheinend, von smalteblauem Pulver. — Nach einem geheim gehaltenen Verfahren wird dieselbe Verbindung nach PHILLIPS (*Ann. Chim. Phys.* 7, 44) als *Bleu verditre* künstlich erhalten.

			KLAPROTH. Ural.	VAUQUELIN. Chessy.	PHILLIPS. Chessy.	PHILLIPS. *Bleu verditre*.
3 CuO	120	69,37	70	68,5	69,08	67,6
$2 CO^2$	44	25,43	24	25,0	25,46	24,1
HO	9	5,20	6	6,5	5,46	5,9
Unreinigkeiten	.	.	.	.	.	2,4
$3 CuO,2CO^2 + Aq$	173	100,00	100	100,0	100,00	100,0

Der Malachit lässt sich auch als $2(CuO,CO^2) + CuO,HO$ betrachten, und die Kupferlasur als $2(CuO,CO^2) + CuO,HO$.

c. *Saures.* — Das halb-kohlensaure Kupferoxyd löst sich beim Schütteln ein wenig in wässriger Kohlensäure. 30720 Th. der Flüssigkeit halten 1 Th. Kupferoxyd; Eisen und Einfach-Cyaneisenkalium geben die gewöhnliche Reaction. FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 111).

Kupfer und Boron.

Boraxsaures Kupferoxyd. — Borax fällt aus aufgelöstem schwefelsauren Kupferoxyd ein blassgrünes, in Wasser wenig lösliches Pulver, welches zu einem grünen, undurchsichtigen Glase schmelzbar und in überschüssiger Boraxsäure löslich ist. Bei überschüssigem Borax erhält man eine nach dem Trocknen dunkelgrüne harte Masse von muschligem glänzenden Bruche, worin 59,27 Proc. Oxyd und 40,73 Säure; bei überschüssigem Kupfervitriol ein nach dem Trocknen lockeres grünblaues Pulver, worin 70,4 Oxyd und 29,6 Säure. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 18).

Kupfer und Phosphor.

A. *Phosphor-Kupfer.* — a. *Sechstel.* — 1. Man leitet über erhitztes Halb-Chlorkupfer oder Halb-Schwefelkupfer Phosphorwasserstoffgas. $3 Cu^2Cl + PH^3 = Cu^6P + 3 HCl$. — 2. Man entzieht dem Drittel-Phosphorkupfer in der stärksten Hitze, welche das Glasrohr aushalten kann, die Hälfte des Phosphors durch darübergeleitetes Wasserstoffgas. — Schwarzes Pulver, oder nach stärkerem Glühen zusammengesinterte hellgraue, metallglänzende Masse. Gibt auf der Kohle vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen. Löst sich leicht und vollständig in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure unter Bildung von Phosphorsäure. Löst sich nicht in Salzsäure. H. ROSE (*Pogg.* 6, 209; 24, 328).

			H. ROSE.
6 Cu	192	85,94	84,42 bis 86,61
P	31,4	14,06	15,58 „ 13,39
Cu^6P	223,4	100,00	100,00 „ 100,00

b. *Drittel.* — 1. Man leitet Phosphorwasserstoffgas über [389] erhitztes Einfach-Chlorkupfer. H. ROSE (*Pogg.* 24, 328). — 2. Man leitet Phosphorwasserstoffgas durch Kupfervitriollösung. $3 CuO + PH^3 = Cu^3P + 3 HO$. Es kann leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas sein; die Fällung fängt erst nach $^3/_4$stündigem Durchleiten mit schwarzer Trübung an, die dann bald zunimmt; immer entsteht dabei etwas Phosphorsäure. Der schwarze flockige Niederschlag, im Vacuum über Vitriolöl gelinde erwärmt, wird, indem er bloſs etwas Feuchtigkeit verliert, kupferroth. H. ROSE (*Pogg.* 14, 188; 24,

321). Die schwarzen Flocken, bei abgehaltener Luft mit kochendem Wasser gewaschen, bleiben meistens unverändert; aber bei Luftzutritt scheidet sich unter Oxydation des Phosphors metallisches Kupfer [oder rothes Phosphorkupfer?] aus. BUFF (*Pogg.* 22, 353).

Nach (1) schwarzes Pulver, welches, bei abgehaltener Luft stärker geglüht, in eine grauschwarze metallglänzende Masse übergeht, sich aber bei keiner Temperatur kupferroth färbt. H. ROSE. — Nach (2) schwarze Flocken, oder nach gelindem Erwärmen im Vacuum kupferroth, dem durch Zink gefällten Kupfer ähnlich. H. ROSE. Es schmilzt noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases; doch leichter, als Kupfer. LANDGREBE.

Das Phosphorkupfer (1) zeigt auf der Kohle vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen, (2) nicht. (1) verliert bei heftigem Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas die Hälfte seines Phosphors. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110). Beide Arten lösen sich leicht in Salpetersäure, unter Bildung von Phosphorsäure, besonders leicht das nach (2) erhaltene, noch nicht erhitzte. In heifsem Vitriolöl löst sich (2) unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas. In Salzsäure bei Luftzutritt löst sich (2) nicht leichter, als reines Kupfer. H. ROSE. (2) in noch nicht erhitztem Zustande löst sich in concentrirter Salzsäure völlig unter Entwicklung von schwer entzündlichem Phosphorwasserstoffgas. BUFF. (2) in noch nicht erhitztem Zustande hält sich an trockner Luft, verwandelt sich an feuchter in phosphorsaures Kupferoxyd; verbrennt vor dem Löthrohr zu einer schwarzen Kugel von phosphorsaurem Kupferoxyd, die beim Erkalten zu weifsem Schmelz erstarrt. LANDGREBE (*Schw.* 53, 464).

			H. ROSE (1).	H. ROSE (2).
3 Cu	96	75,35	75,34	75,76 bis 79,84
P	31,4	24,65	24,66	24,24 „ 20,16
Cu^3P	127,4	100,00	100,00	100,00 „ 100,00

Da nach dem Verfahren (2) etwas Phosphorsäure gebildet wird, so gab die Analyse etwas zu wenig Phosphor. H. ROSE.

c. *Halb.* — Leitet man über halb-phosphorsaures Kupferoxyd, wie es durch Fällung des Kupfervitriols mit halb-phosphorsaurem Natron erhalten wird, in der stärksten Glühhitze, die das Glasrohr aushält, Wasserstoffgas, so wird es zuerst durch Oxydulbildung gelb, dann unter Wassererzeugung zu grauschwarzem, nach dem Erkalten krystallischen, Phosphorkupfer. H. ROSE (*Pogg.* 24, 331).

			H. ROSE.
2 Cu	64	67,09	65,09
P	31,4	32,91	34,91
Cu^2P	95,4	100,00	100,00

[390] Phosphorkupfer, nach veränderlichem Verhältnisse zusammengesetzt, erhält man nach folgenden Weisen: 1. Man glüht Kupferfeile mit Phosphor in einer Retorte, wobei 3 Th. Kupfer 1 Th. Phosphor zurückhalten [also Cu^3P], MARGGRAF; oder wirft Phosphor auf glühende Kupferfeile, PELLETIER. — 2. Man glüht 1 Th. Kupferfeile mit 1 Th. verglaster kalkhaltiger Phosphorsäure und $^1/_8$ Kohlenpulver unter Kohle. PELLETIER (*Ann. Chim.* 1, 103), SAGE (*Crell Ann.* 1792, 1, 33. — *A. Gehl.* 3, 704). — 3. Man glüht phosphorsaures Kupferoxyd, mit Kohle gemengt, oder im Kohlentiegel. — 4. Man setzt ein Gemenge von 6 bis 8 Th. Kupfer oder Kupferoxyd, 10 Beinasche, 5 Quarzpulver, 5 Borax und 1 Kohle im Kohlentiegel 1 Stunde lang dem Gebläsefeuer aus. BERTHIER.

Das so erhaltene geschmolzene Phosphorkupfer ist, wenn es wenig Phosphor hält, blass kupferroth, bei mehr Phosphor stahlgrau. Bisweilen ist die Oberfläche der geschmolzenen Masse mit 4seitigen Säulen bedeckt, durch verbundene Oktaeder gebildet. SAGE. Es zeigt blättriges Gefüge. BERTHIER. Es zeigt 7,122

spec. Gew. SAGE. Es hat fast die Härte des Stahls, ist spröde, von feinkörnigem Bruche, aber schwierig zu pulvern. Es schmilzt viel leichter als Kupfer. — Manches Phosphorkupfer behält an der Luft seinen Glanz, anderes wird schwarz und zerfällt zu phosphorsaurem Kupferoxyd. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit Phosphorflamme zu einer schwarzen Schlacke.

B. *Unterphosphorigsaures Kupferoxyd.* — Die blaue Lösung des Kupferoxydhydrats in kalter unterphosphoriger Säure hält sich bei langem Aufbewahren unverändert, und lässt sich auch, wenn sie verdünnt ist, ohne Zersetzung erhitzen. Aber beim Verdunsten, selbst im Vacuum in der Kälte, erfolgt, so wie die Flüssigkeit stark concentrirt ist, völlige Reduction des Kupferoxyds. H. ROSE (*Pogg.* 12, 291).

C. *Phosphorigsaures Kupferoxyd.* — Durch Fällen des salzsauren Kupferoxyds mit phosphorigsaurem Ammoniak erhält man einen schön blauen Niederschlag, der sich ohne Zersetzung aussüfsen und bei mäfsiger Wärme trocknen lässt. In der Retorte erhitzt, liefert er viel Wasser, dann viel reines Wasserstoffgas, bräunt sich durch reducirtes Kupfer, und schmilzt zu einem Gemenge von Kupfer und phosphorsaurem Kupferoxyd, von welchem sich ein Theil, der überschüssige Säure hält, durch Wasser, der andere durch Salzsäure ausziehen lässt. Neben dem Sauerstoff des Kupferoxyds trug auch der des Wassers zur Bildung der Phosphorsäure bei. Die Lösung des phosphorigsauren Kupferoxyds in wässriger phosphoriger Säure setzt beim Kochen einen Theil des Kupfers metallisch ab. H. ROSE (*Pogg.* 12, 292).

D. *Phosphorsaures Kupferoxyd.* — a. *Sechstel.* — Ein schalig abgesondertes, concentrisch faseriges, smaragdgrünes Erz von Hirschberg an der Saale. KÜHN (*Ann. Pharm.* 34, 218). ⌈Nach RHODIUS' Analyse von sehr reinem Phosphorochalcit vom Virneberg hat auch dieser diese Zusammesetzung (*Ann. Pharm.* 62, 369). L.⌉

$= 3CuO,PO^5 + 3(CuO,HO)$.			KÜHN.	⌈RHODIUS.
6CuO	240	70,92	71,73	70,8
PO^5	71,4	21,10	19,21	20,4
3HO	27	7,98	7,40	8,4
$6CuO,PO^5 + 3Aq$	338,4	100,00	98,34	99,6 L.⌉

b. *Fünftel.* — *Phosphorochalcit* oder *Pseudomalachit.* — X-System 2- u. 1-gliedrig. *Fig.* 91 u. 99, nebst m-, f- und z-Flächen; $u : u^1 = 38° 56'$; $i : u = 112° 37'$. Auch in faserigen und erdigen Massen. Spec. Gew. 4,2; härter als Flussspath. Smaragd- und span-grün, von blassgrünem [391] Pulver. — Zerfällt vor dem Löthrohre bei raschem Erhitzen zu Pulver, wird bei langsamem schwarz und schmilzt auf der Kohle zu einer schwarzen Kugel, die ein kleines Kupferkorn enthält. Die Kugel, mit einem gleichen Volum Blei stark erhitzt, gib Kupfer und geschmolzenes, beim Erkalten krystallisirendes, phosphorsaures Bleioxyd. Schwillt mit wenig kohlensaurem Natron an, und schmilzt dann; mit mehr bildet es eine aufgeblähte, nicht schmelzbare Masse; bei noch mehr kohlensaurem Natron zieht sich die Salzmasse in die Kohle, und lässt Kupfer zurück. BERZELIUS. Mit Salzsäure befeuchtet, färbt er die Löthrohrflamme blau. Er löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak.

			LUNN.	ARFVEDSON.	BERGEMANN.	
	Phosphorochalcit.		Virneberg.		Virneberg.	Ehl.
5CuO	200	67,02	62,85	68,20	66,94	65,99
PO^5	71,4	23,93	21,69	24,70	24,20	24,93
3HO	27	9,05	15,45	5,97	7,89	9,06
$5CuO,PO^5 + 3Aq$	298,4	100,00	99,99	98,87	99,03	99,98

Nach LUNNS Analyse ist es $5CuO,PO^5 + 5Aq$.

⌈*Phosphorsaures Kupferoxyd von Liebethen.* — Faserig, in concentrischen

Schuppen abgesondert. Auf dem Bruch wachsglänzend, auf den äufseren Flächen seidenglänzend. Von geschmolzenem Ansehen. In Rothglühhitze zerspringt es heftig, aber ohne Geräusch; selbst feines Pulver zerstiebt heftig beim Glühen.

			KÜHN.
5CuO	200,0	69,13	69,61
PO^5	71,4	24,64	24,13
2HO	18,0	6,23	6,26
$3(CuO,PO^5)+(2CuO,HO)$	289,4	100,00	100,00 W.]

c. *Viertel.* — *Liebethenit.* — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 54; $u : u^1 = 84° 58'$; $l : l^1 = 111° 58'$. Spec. Gew. 3,6 bis 3,8. Härter als Kalkspath. Olivengrün ins Schwarzgrüne; fettglänzend, durchscheinend. Zeigt dieselben chemischen Verhältnisse, wie der Phosphorochalcit.

[Das Erz von Ehl, dessen Annalyse von BERGEMANN soeben mitgetheilt ist, hat nach RHODIUS dieselbe Zusammensetzung, unterscheidet sich aber im Aeufseren wesentlich vom Libethenit und ist desshalb von BREITHAUPT *Ehlit* genannt. Spangrün; kleinnierenförmig, mit einer Anlage zum concentrisch Faserigen; krummschalig abgesondert; in einer Richtung spaltbar, auf den Spaltungsflächen perlglänzend. Etwas weniger hart als Gypsspath. L.]

			BERTHIER. *Liebethenit.*	[RHODIUS. *Ehlit.*
4CuO	160	64,15	63,9	63,1
PO^5	71,4	28,63	28,7	28,9
2HO	18	7,22	7,4	7,3
$4CuO,PO^5 + 2Aq$	249,4.	100,00	100,0	99,3 L.]

d. *Drittel.* — Fällt beim Vermischen eines Kupfersalzes mit [überschüssigem?] halb-phosphorsaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die Flüssigkeit sauer wird. MITSCHERLICH. — Blaugrünes Pulver, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust braun wird. Liefert beim Glühen mit Kohle Phosphorkupfer. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, auch in Phosphorsäure, Essigsäure und schwefliger Säure, ohne dass diese Kupferoxydul erzeugt, wenig in Ammoniaksalzen.

e. *Halb.* — Wird aus Kupfersalzen durch [unzureichendes?] halb-phosphorsaures Natron gefällt, und liefert beim Glühen in Wasserstoffgas, wobei es zuerst durch Bildung eines Oxydulsalzes gelb wird, Halb-Phosphorkupfer. H. ROSE. Zeigt übrigens ähnliche Verhältnisse, wie d.

Tromboliih. — Von 3,38 bis 3,4 spec. Gew. und muschligem Bruch. Lauchgrün bis smaragdgrün. BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 15, 321).

		Trombolith.	PLATTNER.
2CuO	80	42,69	39,2
PO^5	71,4	38,10	41,0 ungefähr
4HO	36	19,21	16,8
SiO^2,Al^2O^3	.	.	Spur
$2CuO,PO^5 + 4Aq$	187,4	100,00	97,0

f. *Saures.* — Die Auflösung von c in wässriger Phosphorsäure lässt beim Abdampfen eine grüne, gummiartige Masse.

E. *Pyrophosphorsaures Kupferoxyd.* — Löst sich in wässrigem pyrophosphorsauren Natron; zersetzt sich beim [392] Kochen mit gewöhnlich-phosphorsaurem Natron in gewöhnlich-phosphorsaures Kupferoxyd und pyrophosphorsaures Natron. STROMEYER.

[Man fällt ein Kupferoxydsalz mit pyrophosphorsaurem Natron. Amorphes grünlichblaues Pulver, das bei 100° dunkelblau und beim

Glühen heller blau wird. — Löst sich in Mineralsäuren und Ammoniak, wie auch in pyrophosphorsaurem Natron. Beim Kochen mit Kali gibt es Kupferoxyd und gewöhnlich-phosphorsaures Kali. Wird von schwefliger Säure ohne Desoxydation gelöst und beim Kochen daraus krystallisch ausgeschieden. Bei 100° getrocknet enthält es 2 At. Wasser, die beim Glühen fortgehen. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 156).

	Wassenfrei.		SCHWARZENBERG. Amorph.	Krystallisch.
2CuO	80,0	52,84	52,1	52,89
bPO^5	71,4	47,16	47,9	47,11
$2CuO,bPO^5$	151,4	100,00	100,0	100,00

F. *Metaphosphorsaures Kupferoxyd.* — a. *Dimetaphosphorsaures.* — Man mischt salpetersaures Kupferoxyd mit verdünnter Phosphorsäure, verdampft zur Trockne und erhitzt auf 316°, wobei das Salz sich als bläulich-weifses Pulver absetzt. ⌈Die Ausbeute, die man hierbei erhält, richtet sich nach dem Verhältniss der Phosphorsäure zum angewandten Kupferoxyd, indem bei zu viel Phosphorsäure gar keine Ausscheidung erfolgt. Das beste Verhältniss ist 5 At. Säure auf 4 At. Oxyd, indem hierbei alles Kupferoxyd als Salz wieder ausgeschieden wird, selbst wenn die Hitze zum Rothglühen steigt. Am vortheilhaftesten ist die Darstellung mittelst reinen Kupferoxydes. Dieses muss vor dem Eindampfen der Mischung sich in der Säure vollkommen gelöst haben. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuerst halb-phosphorsaures Kupferoxyd aus, das sich bei weiterer Erhitzung theilweise wieder auflöst, bis die Masse zum zweitenmale gesteht, indem sich pyrophosphorsaures Salz ausscheidet. Bei zunehmender Hitze tritt unter starkem Spritzen die Bildung des dimetaphosphorsauren Salzes ein. Während dessen Ausscheidung wird die Masse mit dem Platinspatel fleifsig umgerührt, da ein Zusammenbacken der Masse oder Anbacken an die Wände die nachherige Behandlung mit Wasser sehr erschwert. Wenn bei 350° die Masse nicht mehr spritzt und die Phosphorsäure anfängt zu verdampfen, lässt man erkalten und süfst mit kaltem Wasser vollständig aus. — Bei stärkerer Glühhitze löst sich das gebildete Salz wieder auf; wird alsdann die Temperatur sehr allmälig gemindert, während die überschüssige Säure frei verdampfen kann, so scheidet es sich in klaren glänzenden Krystallen wieder aus. Bei schnellem Abkühlen erhält man eine glasige Masse, die sich in Wasser vollständig löst und keine Dimetaphosphorsäure enthält. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 242). L.⌉ In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in starker Schwefelsäure. MADDRELL. — ⌈In den meisten, selbst concentrirten Säuren und Alkalien fast unlöslich; nur von Ammoniak und Vitriolöl in der Hitze ziemlich leicht gelöst. FLEITMANN. L.⌉

			MADDRELL.	FLEITMANN.
CuO	40,0	35,9	35,7	35,20
PO^5	71,4	64,1	64,3	
CuO,aPO^5	111,4	100,0	100,0	

MADDRELL (*Ann. Pharm.* 61, 60). W.⌉

⌈*Gewässert.* — $2CuO,2PO^5 + 8$ Aq. — Beim Vermischen einer Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar; erst beim Verdunsten oder bei Zusatz von Weingeist scheidet sich ein hellblaues Pulver aus. Mischt man concentrirte Lösungen von Chlorkupfer und dimetaphosphorsaurem Natron, so setzt sich nach einiger Zeit das gewässerte dimetaphosphorsaure Kupferoxyd in kleinen rundlichen Krystallen an den Wänden ab. — In Wasser vollkommen unlöslich. — Verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 100°. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 256). L.⌉

Kupfer und Schwefel.

A. *Halb-Schwefelkupfer.* — Findet sich als *Kupferglanz.*

Bildung. 1. Durch Zusammenreiben von Kupfer und Schwefel. 64 Th. (2 At.) fein vertheiltes Kupfer, durch Reduction von kohlensaurem Kupferoxyd mit Wasserstoffgas erhalten, mit 16 Th. (1 At.) Schwefelmilch über Vitriolöl getrocknet, und in einer Reibschale bei so gelindem Drucke gemengt, dass keine Erhitzung entstehen kann, vereinigen sich, sobald das Gemenge gleichförmig geworden ist, unter einer bis zum Rothglühen steigenden Wärmeentwicklung zu bläulichem Halb-Schwefelkupfer. Bei nur wenig abgeändertem Verhältniss des Kupfers zum Schwefel misslingt der Versuch, selbst in einer erwärmten Reibschale. Hat diese eine Temperatur von 20 bis 25°, so brauchen die 2 Pulver nicht vorher getrocknet zu werden, und statt der Schwefelmilch können dann auch Schwefelblumen angewandt werden, nur dass längeres Reiben nöthig ist. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 21, 34). Auch beim Zusammenreiben von Kupferfeile mit Schwefel und Wasser bildet sich Schwefelkupfer. — 2. Dünne Kupferblättchen verbrennen in einem Glaskolben, in welchem man Schwefel bis zur Dampfbildung erhitzt hat, mit lebhaftem Feuer. 8 Th. Kupferfeile mit 3 Schwefelpulver gemengt, vereinigen sich in der Hitze unter Feuerentwicklung. Durch Zusammenschmelzen, in einem Tiegel mit Schwefelpulver geschichteter, Kupferplatten erhält man dieselbe Verbindung. — 3. Man glüht Kupferoxyd mit Schwefel. PROUST. — 4. 100 Th. trocknes schwefelsaures Kupferoxyd liefern beim Weifsglühen im Kohlentiegel 47,6 Th., mit einigen Kupferkörnern gemengtes, Halb-Schwefelkupfer. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 236).

X-System des Kupferglanzes 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 56 mit p-Fläche. t : u = 120° 12½′; u : u¹ = 60° 25′; a : u = 115° 50′; i : t = 115° 58′; unvollkommen spaltbar nach u. MOHS (*Pogg.* 24, 428), MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 451). Früher hielt man die Krystalle des Kupferglanzes für 6gliedrig. Beim Zusammenschmelzen grofser Mengen von Kupfer und Schwefel erhielt MITSCHERLICH (*Pogg.* 28, 157) reguläre Oktaeder. — Spec. Gew. des natürlichen 5,695 bis 5,735 MOHS, des künstlichen 5,9775 KARSTEN. — Künstliches und natürliches Halb-Schwefelkupfer sind härter als Gyps, ein wenig geschmeidig, schwärzlich bleigrau, und viel leichter schmelzbar, als Kupfer. ⌈Nichtleiter der Elektricität. — Die geringste Beimengung von Einfach-Schwefelkupfer reicht hin, um es leitend zu machen, und da es schwer ist, reines Halbschwefelkupfer in zusammenhängenden Massen zu erhalten, so ist dieses bisher für einen guten Leiter gehalten (I, 289). HITTORFF (*Pogg.* 84, 7). L⌉

			BERZELIUS. künstl.	VAUQUELIN. künstl.	PROUST. künstl.	KLAPROTH. Rothenburg.
2Cu	64	80	79,62	78,69	78	76,5
1S	16	20	20,38	21,31	22	22,0
Fe	.	.	.	.	.	0,5
Cu^2S	80	100	100,00	100,00	100	99,0

Zersetzt sich nicht durch Glühen bei abgehaltener Luft; ⌈zerfällt dabei theilweise in Einfach-Schwefelkupfer und metallisches Kupfer. HITTORFF. Beim Glühen eines Cylinders von Halbschwefelkupfer in Kohlensäuregas wuchsen aus seiner Oberfläche an vielen Stellen zierliche mannichfaltig gekrümmte Kupferhaare hervor, ohne dass Schwefel entwich (*Pogg.* 84, 11) L.⌉; verbrennt an der Luft zu schwefliger Säure, schwefelsaurem Kupferoxyd und freiem Kupferoxyd. — Zersetzt sich beim Rothglühen wenig in einem Strom Wasserdampf, gibt aber [393] beim Weifsglühen viel Wasserstoffgas und Hydrothiongas nebst sublimirtem Schwefel, unter völliger

Reduction des Kupfers zu Metall. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 378). Was wird aus dem Sauerstoffe des Wassers? — Wird in der Glühhitze durch Phosphorwasserstoffgas sehr langsam in Sechstel-Phosphorkupfer und Hydrothiongas zersetzt. H. ROSE. $3Cu^2S + PH^3 = Cu^6P + 3SH$. Verändert sich nicht beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas. H. ROSE. — Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht, in der Hitze sehr langsam zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). — Löst sich schwierig in kochender concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothion zu saurem salzsauren Kupferoxydul; in erwärmter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel, während kalte Salpetersäure die Hälfte des Kupfers auszieht, und Einfach-Schwefelkupfer lässt. — 100 Th. Halb-Schwefelkupfer, mit 77 Th. oder etwas weniger Salpeter geglüht, liefern 66 bis 70 Th. metallisches Kupfer. BERTHIER. — Beim Schmelzen des Schwefelkupfers mit einem Gemenge von ätzendem und kohlensaurem Natron wird ein Theil des Kupfers reducirt. Eben so beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Kohle, während kohlensaures Natron oder Kali für sich nicht einwirkt. Beim Schmelzen von 100 Th. Halbschwefelkupfer mit 70 Th. trocknem kohlensauren Natron und mit Kohle reducirt sich die eine Hälfte des Kupfers; die andere verbindet sich als Schwefelkupfer mit dem gebildeten Schwefelnatrium; beim Weifsglühen von 1 Th. Halb-Schwefelkupfer mit 4 trocknem kohlensauren Natron im Kohlentiegel wird fast alles Kupfer reducirt. Beim Glühen von 100 Th. Schwefelkupfer mit 400 Th. trocknem kohlensauren Natron und 30 bis 40 Eisen erhält man höchstens 60 Th. Kupfer. Auch beim Weifsglühen des Schwefelkupfers mit Baryt oder Kalk und Kohle wird etwas Kupfer reducirt, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkupfer-Baryum oder -Calcium. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 160). Beim Schmelzen des Halb-Schwefelkupfers mit Bleioxyd entsteht unter Kochen schweflige Säure, Kupferoxydul, welches sich mit dem übrigen Bleioxyd zu einer rothen glänzenden Schlacke vereinigt, und metallisches Blei. 100 Th. Halb-Schwefelkupfer mit 200 Bleiglätte liefern 104 Th. bleihaltendes Kupfer. Bei 300 bis 500 Glätte erhält man ein graues, halbductiles, bleireiches Gemisch. — Bei 1000 Glätte scheiden sich 280 Th. ductiles Blei aus, und bei 2500 Th. Glätte 385 Th. Blei. Erst bei diesem Verhältniss ist also alles Schwefelkupfer in schweflige Säure und Kupferoxydul zersetzt. [$Cu^2S + 3PbO = Cu^2O + SO^2 + 3Pb$. Also müssen 80 Th. (1 At.) Cu^2S 312 Th. (3 At.) Blei abscheiden = 100 : 390.] BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 246). — Blei wirkt beim Schmelzen durchaus nicht zersetzend auf das Schwefelkupfer. KARSTEN. — Beim Glühen mit Kupferoxyd zersetzt sich das Halb-Schwefelkupfer leicht in schweflige Säure und in Kupfer oder Kupferoxydul. 1 At. Cu^2S verwandelt sich mit 2 At. CuO völlig in schweflige Säure und Kupfer [$Cu^2S + 2CuO = 4Cu + SO^2$] und mit 4 At. [mit 6 At. GM.] völlig in schweflige Säure und Kupferoxydul [$Cu^2S + 6CuO = 4Cu^2O + SO^2$]. Ein Ueberschuss von Schwefelkupfer bleibt unzersetzt. KARSTEN (*Schw.* 66, 401). — Metallisches Eisen zersetzt das Schwefelkupfer sehr unvollständig in eisenhaltiges Kupfer, kupferhaltiges Eisen und Schwefelkupfereisen. [394] Eisenoxyd wirkt wenig zersetzend, kieselsaures Eisenoxydul gar nicht. KARSTEN.

B. *Einfach-Schwefelkupfer*. — Findet sich als *Kupferindig*. — 1. Fällt beim Hindurchleiten des Hydrothions durch ein Kupferoxydsalz in braunschwarzen Flocken nieder, welche beim Trocknen grünschwarz und lackmusröthend werden. Spec. Gew. des durch Hydrothionammoniak gefällten und bei abgehaltener Luft etwas über 100° getrockneten: 4,1634 KARSTEN. — 2. Reibt man feingepulvertes Halb-Schwefelkupfer in einer Reibschale mit kalter starker Salpetersäure, bis die Einwirkung

aufhört, und wäscht aus, so bleibt Einfach-Schwefelkupfer als grünschwarzes Pulver. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 21, 183). [3. Wenn man Halb-Schwefelkupfer mit Schwefelblumen nicht über den Siedpunct des Schwefels erhitzt, so erhält man Einfach-Schwefelkupfer mit der Farbe des Kupferindigs. HITTORFF (*Pogg.* 84, 6). L.] — Das Einfach-Schwefelkupfer, bei abgehaltener Luft geglüht, geht unter Verdampfung der Hälfte des Schwefels in Halb-Schwefelkupfer über. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 414). [Dieses geschieht vollständig erst beim stärksten Rothglühen. HITTORFF. L.] Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, wird es zu schwefelsaurem Kupferoxyd (*Schema* 30). Es löst sich in heifser Salpetersäure unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. In heifser concentrirter Salzsäure löst es sich schwierig unter Entwicklung von Hydrothion und Abscheidung von Schwefel zu saurem salzsauren Kupferoxydul. Es fällt aus salpetersaurem Silberoxyd Schwefelsilber. Es löst sich nicht in wässriger schwefliger Säure, Kali und Hydrothionalkalien.

Das natürliche Einfach-Schwefelkupfer findet sich theils auf und neben Kupferkies, derb, von 3,8 spec. Gew., weich und blauschwarz; theils in den Fumarolen des Vesuvs in Gestalt eines Rufses oder eines schwarzen Spinngewebes. WALCHNER (*Schw.* 49, 158); COVELLI (*Ann. Chim. Phys.* 35, 105; auch *Pogg.* 10, 494).

			WALCHNER. Haus Baden.	COVELLI. Vesuv.
Cu	32	66,67	64,77	66
S	16	33,33	32,64	32
Fe	.	.	0,46	
Pb	.	.	1,05	
SO^3	.	.	Spur	
CuS	48	100,00	98,92	98

C. *Fünffach-Schwefelkupfer.* — Wässriges Fünffach-Schwefelkalium erzeugt mit Kupferoxydsalzen einen leberbraunen, nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag, der sich weder an der Luft, noch durch Auswaschen mit kochendem Wasser verändert, und der im frischen Zustande in wässrigen kohlensauren Kali mit brauner Farbe löslich ist. BERZELIUS. — Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelkalium erzeugt nach BERZELIUS mit Kupferoxydsalzen einen Niederschlag von derselben Farbe, ebenfalls in kohlensaurem Kali löslich, entweder als Gemenge von Einfach- und Fünffach-Schwefelkupfer zu betrachten, oder als Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelkupfer.

D. *Unterschwefligsaures Kupferoxydul.* — Man fällt unterschwefligsauren Kalk durch schwefelsaures Kupferoxyd, oder digerirt ihn mit kohlensaurem Kupferoxyd. — Farblose, [395] süfs schmeckende Auflösung, die, mit Ammoniak übersättigt, sich an der Luft bläut. HERSCHEL.

E. *Schwefligsaures Kupferoxydul.* — 1. Man übergiefst Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd mit wässriger schwefliger Säure. CHEVREUL, BERTHIER. Hierbei entsteht sich lösendes schwefelsaures Kupferoxyd und krystallisches schwefligsaures Kupferoxydul. $3CuO + 2SO^2 = CuO,SO^3 + Cu^2O,SO^2$. Auf geglühtes Oxyd wirkt die Säure in der Kälte langsam, in der Wärme rasch unter Bildung einer blauen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und rother Krystallschuppen von schwefligsaurem Oxydul, welches von 10 Th. Kupferoxyd 8 Th. beträgt. Das kohlensaure Kupferoxyd löst sich in der kalten Säure leicht unter Aufbrausen zu einer grünen Lö-

sung von schwefligsaurem Kupferoxyd, welche sich langsam in der Kälte, schneller im Sonnenlichte und sehr schnell bei gelindem Erwärmen unter Absatz der rothen Schuppen bläut. BERTHIER. Feingepulverte Kupferlasur verhält sich wie das künstliche kohlensaure Kupferoxyd, löst sich nur langsamer. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 30, 39). Kupferoxydhydrat verwandelt sich beim Uebergiefsen mit schwefliger Säure sogleich in braunrothes schwefligsaures Oxydul. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 178). — 2. Beim Vermischen des wässrigen schwefligsauren Kali's oder Natrons mit schwefel- oder salpeter-saurem Kupferoxyd in der Wärme fällt dasselbe Salz nieder. CHEVREUL. Um schöne Krystalle zu erhalten, füge man in der Kälte mit schwefliger Säure völlig gesättigte concentrirte Kalilauge zu Kupfervitriollösung, filtrire von der kleinen Menge niedergefallenen schwefligsauren Kupferoxyduls ab, und erwärme das Filtrat gelinde bis zum Anschiefsen der Krystalle. BOURSON (*Compt. rend.* 13, 1111; auch *J. pr. Chem.* 25, 399).

Glänzende cochenillrothe Krystallkörner und Schuppen. — Sie entwickeln beim Erhitzen in einer Retorte Wasser und schweflige Säure, und lassen etwas dunkler rothes Kupferoxydul. BERTHIER. Beim Kochen mit Wasser zerfallen sie in schwefligsaures Gas, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupferoxydul und wenig Schwefelkupfer. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, 181; auch *Gilb.* 46, 185). In trocknem Zustande verändern sie sich nicht an der Luft, CHEVREUL, aber in feuchtem verwandeln sie sich in ein Gemenge von einfach- und basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd, BERTHIER. Schwefelsäure, auch kalte verdünnte, zersetzt sie sogleich in sich lösendes Kupferoxyd, und in dunkelrothes, feinpulvriges metallisches Kupfer. Sie lösen sich fast gar nicht in Wasser, aber in wässriger schwefliger Säure, Salzsäure und Ammoniak. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 81).

	Krystallisirt.		CHEVREUL.
Cu^2O	72	59,02	56,82
SO^2	32	26,23	32,18
2HO	18	14,75	11,00
$Cu^2O,SO^2 + 2Aq$	122	100,00	100,00

[Die Zusammensetzung wird von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben. MUSPRATT (*Ann. Pharm.* 50, 285) leitete schwefligsaures Gas in Wasser, worin etwas Kupferoxyd suspendirt war, liefs die grüne Lösung langsam verdunsten und erhielt so, nach einigen Tagen, grofse, schöne, purpurrothe Krystalle, welche ein rothes Pulver gaben und aus $Cu^2O,SO^2 + Aq$ bestanden. — BÖTTINGER (*Ann. Pharm.* 52, 410) mischte schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefligsaurem Ammoniak, welches etwas freie schweflige Säure enthielt, und erhielt einen schmutzigen grünlichgelben Niederschlag, der durch etwas schweflige Säure schnell zur schöngrünen Flüssigkeit wurde. Wenn das schwefligsaure Ammoniak viel schweflige Säure enthielt, so entstand in der Kälte kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit wurde nur grün. Wurde aber eine von diesen beiden Lösungen langsam auf 60° erhitzt, so schied sich ein weifses Salz aus, welches ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und Ammoniak war. Bei höherer Temperatur verwandelte dieses sich in eine rothe körnige Verbindung, welche unter dem Mikroskop als schiefe vierseitige Säule erschien. Dasselbe Salz entsteht sogleich beim Kochen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit freie schweflige Säure enthaltendem schwefligsauren Ammoniak. Seine Zusammensetzung ist nach BÖTTINGER:

			BÖTTINGER.
$3Cu^2O$	216	56,55	56,28 bis 56,06
$4SO^2$	128	33,93	34,44
4HO	36	9,52	9,28
$3Cu^2O,4SO^2 + 4Aq$	380	100,00	100,00

Entwickelt bei anhaltendem Kochen in der Flüssigkeit schweflige Säure und wird heller. In diesem Zustande fand Böttinger darin 66,6 Proc. Cu^2O. Hieraus lassen sich die widersprechenden Resultate erklären, die verschiedene Chemiker bei der Analyse dieses Salzes erhielten.

Nach Rammelsberg ist es schwefligsaures Kupferoxydul-Oxyd von der Formel $CuO,SO^2 + Cu^2O,SO^2 + HO$. W.]

[Ueber ein von Döpping als neu beschriebenes Salz. Vgl. *Chem. Pharm. Centralblatt* 1851, 486. L.]

F. *Schwefligsaures Kupferoxyd.* — Die durch Lösen des kohlensauren Kupferoxyds in kalter wässriger schwefliger Säure erhaltene grüne Flüssigkeit, welche sich, besonders beim Erwärmen, in schwefligsaures Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt (s. o.) Berthier.

[396] G. *Unterschwefelsaures Kupferoxyd.* — a. *Viertel.* — Man versetzt die wässrige Lösung von b mit wenig Ammoniak. Spangrüner Niederschlag, Veilchensaft grünend. Zieht aus der Luft keine Kohlensäure an, nimmt beim Erhitzen zuerst eine sattgrüne, dann eine ochergelbe Farbe an. Löst sich sehr schwierig in Wasser. Heeren.

	Viertel.		Heeren.
4CuO	160	59,70	60,36
S^2O^5	72	26,86	27,35
4HO	36	13,44	12,29
$4CuO,S^2O^5 + 4Aq$	268	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Wird wie das Eisenoxydulsalz dargestellt (III, 216). Rhombische Säulen mit Winkeln der Seitenkanten = 108° und 72° ungefähr, durch 2 auf die stumpfen Seitenkanten gesetzten Flächen beendigt. Die Krystalle verwittern schwach, verknistern beim Erhitzen heftig, und lassen 52,69 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Heeren.

	Einfach.		Heeren.
CuO	40	27,03	26,43
S^2O^5	72	48,65	48,10
4HO	36	24,32	25,47
$CuO,S^2O^5 + 4Aq$	148	100,00	100,00

H. *Schwefelsaures Kupferoxyd.* — a. *Achtel.* — Man fügt zu Kupfervitriollösung so viel Kali, dass alles Kupfer gefällt wird, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagirt, wäscht und trocknet. — Apfelgrünes Pulver. Wird in der Hitze unter Wasserverlust blau. Bei 149° entweichen 10,76 Proc. Wasser, und zwischen 149 und 260° noch 10,52 Proc.; also sind 6 At. Wasser fester gebunden, als die 6 andern. Das entwässerte Salz färbt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung wieder schön grün. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 269).

			Kane.
8CuO	320	68,37	
SO^3	40	8,55	8,94
12HO	108	23,08	21,28
$8CuO,SO^3 + 12Aq$	468	100,00	

b. *Viertel.* — Findet sich als *Brochantit.* — 1. Kupferoxydhydrat und frischgefälltes kohlensaures Kupferoxyd geht unter einer Lösung von Kupfervitriol in dieses Salz über. Proust (*A. Gehl.* 6, 567). — 2. Man

fällt die Kupfervitriollösung durch so wenig Kali oder Ammoniak, dass ein Theil der Lösung unzersetzt bleibt. PROUST (*Ann. Chim.* 32, 34); BERZELIUS (*Gilb.* 40, 300); KÜHN (*Schw.* 60, 343). Der Niederschlag reifst schwefelsaures Kali mit sich nieder, welches sich nicht auswaschen lässt. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 29). — 3. Man kocht Kupfervitriollösung mit einer ungenügenden Menge von Zinkoxyd. Der Niederschlag ist frei von Zink. BRUNNER (*Pogg.* 15, 479). — 4. Aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung des Kupfervitriols fällt an der Luft dasselbe Salz nieder. KÜHN. — 5. Auch durch [397] Behandeln des grünen Pulvers, welches bei gelindem Erhitzen des schwefelsauren und Kupferoxyd-Ammoniaks bleibt, mit Wasser erhält man dieses Salz. KANE. — Blassgrünes Pulver. — Es löst sich nicht in Wasser, und theilt ihm keine Schwefelsäure mit. Es verändert sich nicht bei 100°; bei stärkerem Erhitzen wird es unter Verlust des Wassers (erst olivengrün, GRAHAM, dann) zu einem braunen Gemeng von Kupferoxyd und einfach-schwefelsaurem Kupferoxyd, welches sich mit Wasser erhitzt, und dadurch ausziehen lässt; aber bei längerem Stehen seiner Lösung über dem Kupferoxyd das viertelsaure Salz wieder erzeugt. PROUST. Beim Schmelzpunct des Blei's verliert das Salz nur 1 At. seines Wassers. GRAHAM. Das Wasser entwickelt sich erst über 149°, aber dann ganz; der blaue pulvrige Rückstand zieht das Wasser aus der Luft langsam wieder an, beim Befeuchten rasch, unter Wärmeentwicklung, und blaugrüner Färbung. KANE.

Brochantit. — X-System 2- und 2-gliedrig. *Fig.* 55 nebst y-Fläche. LEVY. Der aus Peru ist eine blassgrüne erdige Masse, theils von der Härte weichen Sandsteins, theils zwischen den Fingern zerreiblich, theils thonig. Tritt an kochendes Wasser blofs etwas Gyps ab. Verhält sich beim Glühen, und hierauf gegen Wasser, wie das künstliche Salz. Hält 27 Proc. Sand beigemengt. PROUST (*N. Gehl.* 2, 54). — Der aus Siebenbürgen gleicht äufserlich dem Malachit, glänzt jedoch mehr, und ist dunkler gefärbt; spec. Gew. 3,78 bis 3,87. Entwickelt beim Glühen aufser Wasser etwas schweflige Säure. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle zu einem Kupferkorn. MAGNUS (*Pogg.* 14, 141). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 360) untersuchte eine ähnliche Verbindung aus Mexico.

	PROUST.	KANE.	KÜHN.	BRUNNER.	BERZELIUS.	PROUST.	MAGNUS.	BERTHIER.
	künstl.	künstl.	künstl.	künstl.	künstl.	natürl.	natürl.	natürl.
CuO	68	. .	67,11	65,61	64,22	70	66,93	66,2
SO^3	18	16,81	18,36	22,61	21,28	19	17,43	16,6
HO	14	15,73	14,53	11,78	14,50	11	11,92	17,2
SnO^2	.	. .	. .	. .	. .	.	3,14	
PbO	.	. .	. .	. .	. .	.	1,05	
	100		100,00	100,00	100,00	100	100,47	100,0

Die Analysen schwanken zwischen folgenden 3 Formeln: a: $4CuO,SO^3 + 4$ Aq. — b: $4CuO,SO^3 + 3$ Aq $= CuO,SO^3 + 3(CuO,HO)$. — c: $3CuO,SO^3 + 3$ Aq. — Die Berechnung nach ihnen gibt folgende procentische Werthe:

	At.		a	At.		b	At.		c
CuO	4	160	67,80	4	160	70,49	3	120	64,17
SO^3	1	40	16,95	1	40	17,62	1	40	21,39
HO	4	36	15,25	3	27	11,89	3	27	14,44
		236	100,00		227	100,00		187	100,00

Bei nochmaliger Prüfung des durch ungenügendes Kali gefällten Salzes fand BERZELIUS (*Jahresber.* 11, 176), dass es auf 1 At. Schwefelsäure nicht ganz 4, aber viel mehr als 3 At. Kupferoxyd hält, also wohl ein Gemenge von 2 basischen Salzen ist.

c. *Halb?* — Digerirt man die wässrige Lösung von 125 Th. (1 At.) Kupfervitriol mit 40 Th. (1 At.) feingepulvertem Kupferoxyd einige Monate, so wird sie ganz entfärbt, und es hat sich ein grünes, nicht in Wasser lösliches Pulver gebildet. THOMSON (*Ann. Phil.* 17, 244).

Concentrirte Kupfervitriollösung nimmt bei der Digestion mit Kupferoxyd eine gewisse Menge auf, und gibt dann 4seitige Säulen, durch [398] 4seitige Pyramiden beendigt. LEBLANC (*J. Phys.* 55, 301). Entsteht bei dieser Digestion ein blassgrüner Niederschlag [von viertelsaurem Salz], so verschwindet dieser wieder bei Zusatz von mehr Vitriollösung. Die Krystalle sind nicht blofs durch die Form von denen des Kupfervitriols verschieden, sondern auch durch ihre heller blaue Farbe. HÜNEFELD (*Schw.* 50, 342).

b. *Einfach.* — *Kupfervitriol, Cyprischer Vitriol, blauer Vitriol.* — Findet sich bisweilen als neueres Naturerzeugniss.

Bildung. 1. Kupfer zerfällt mit wässriger schwefliger Säure bei abgehaltener Luft in $\frac{1}{2}$ Jahr unter Zerstörung des Geruchs der Säure in schwefelsaures Kupferoxyd und Schwefelkupfer. BARRUEL. $2Cu + 2SO^2 = CuO,SO^3 + CuS$. — 2. Beim Erhitzen des Kupfers mit Vitriolöl bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd und schwefligsaures Gas. $Cu + 2SO^3 = CuO,SO^3 + SO^2$; doch wirkt ein Theil der schwefligen Säure auf das Kupfer wie bei (1), daher dem zurückbleibenden schwefelsauren Kupferoxyd Schwefelkupfer beigemengt ist. Dieses Schwefelkupfer scheint das schwarze Pulver zu sein, von welchem BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 228) vermuthet, es sei schwefelsaures Kupferoxydul. Auch bei gewöhnlicher Temperatur und bei abgehaltener Luft erzeugt Schwefelsäure langsam schwefelsaures Kupferoxyd unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkupfer. BARRUEL (*J. Pharm.* 20, 15). Kupferdrehspäne, in einer ganz gefüllten verschlossenen Flasche mit Vitriolöl hingestellt, zeigen Folgendes: Nach 1 Woche blass rosenrothe Flüssigkeit; nach 3 Wochen: die Flüssigkeit ist entfärbt, das Kupfer ist noch blank; nach 8 Wochen: etwas bräunliches Pulver von Schwefelkupfer auf dem Boden; dieses nimmt bis zum fünften Monat zu; zugleich setzen sich wasserhelle, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Krystalle von trocknem schwefelsauren Kupferoxyd an die Wände. Erst nach $\frac{1}{2}$ Jahr zeigt die farblose Flüssigkeit starken Geruch nach schwefliger Säure; sie bläut sich durch Wasser, hält also wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd in Vitriolöl gelöst. Also zersetzt sich die Schwefelsäure langsam in schwefelsaures Kupferoxyd und schweflige Säure, und diese wird anfangs völlig verbraucht, um mit dem übrigen Kupfer nach (1) schwefelsaures Kupferoxyd und Schwefelkupfer zu bilden. BARRUEL. Selbst ein Gemisch von 60 Tropfen Vitriolöl mit 6 Unzen Wasser, mit Kupfer 69 Tage lang in eine Flasche eingeschlossen, liefert eine zwar farblose, aber sich mit Ammoniak bläuende Flüssigkeit, während das Kupfer mit schwarzem Kupferoxyd [Schwefelkupfer?] bedeckt ist. J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* 8, 229). — 3. Bei Zutritt von Luft erfolgt auf ihre Kosten allmälige Oxydation und Lösung des Kupfers in der verdünnten oder mäfsig concentrirten Säure. — 4. Halbschwefelkupfer bildet beim Erhitzen an der Luft schwefelsaures Kupferoxyd, und freies Kupferoxyd. Auch bei gewöhnlicher Temperatur liefern manche Erze, welche Schwefelkupfer halten, in Berührung mit Luft und Wasser Kupfervitriol.

Darstellung. 1. Man erhitzt 1 At. Kupfer mit höchstens 2 At. Vitriolöl zur Trockne, zieht mit heifsem Wasser aus, filtrirt vom Kupfer und Schwefelkupfer ab, und erkältet das Filtrat zum Krystallisiren. 32 Th. Kupfer auf 98 Th. Vitriolöl; dieses kann mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser verdünnt sein. — 2. Man erhitzt 3 At. Kupfer mit 3 At. Vitriolöl und 1 At. Salpetersäure, nebst Wasser. $3Cu + 3SO^3 + NO^5 = 3(CuO,SO^3) + NO^2$. [399] 32 Th. Kupfer, 49 Vitriolöl, 450 Wasser, 55,7 Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. (oder 48,1 von 1,3 spec. Gew., oder 40,6 von 1,35 spec Gew.) werden an einen warmen Ort gestellt, bis sich das meiste Kupfer gelöst hat, dann einige Zeit im

Kochen erhalten, filtrirt und erkältet. So erhält man 120 bis 126 Th. krystallisirten Vitriol, frei von Salpetersäure. ANTHON (*Repert.* 81, 344). — 3. Man setzt Kupfer der Einwirkung der Luft und der verdünnten Schwefelsäure zugleich aus. — Man füllt 5 und mehr Bleikästen locker mit Kupferspänen an, füllt den ersten dieser Kästen mit verdünnter Schwefelsäure von 15 bis 20° BM., lässt diese dann in den zweiten Kasten ab, dann in den dritten u. s. w., lässt auf die so mit Säure befeuchteten Späne 12 Stunden lang die Luft einwirken, lässt dann die Schwefelsäure in jedem der Kästen 2 Stunden lang verweilen, unf fährt mit diesem Ueberführen der Säure aus einem Kasten in den andern so lange fort, bis sie ganz oder fast ganz mit Kupferoxyd gesättigt ist, worauf man aus ihr durch Abdampfen und Erkälten Krystalle darstellt, und das übrige Kupfer mit einer frischen Menge von Schwefelsäure auf dieselbe Weise behandelt. BÉRARD (*Pogg.* 14, 285). — 4. Man röstet natürliches oder künstliches Schwefelkupfer, und zieht das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd mit Wasser aus. — Kupferkies, in Gestalt von Schlich (Pulver), wird auf dem Heerde eines Flammofens 6 Stunden lang unter öfterem Umwenden geröstet, und noch über Nacht im heifsen Ofen gelassen. Bei zu schwachem Rösten würde (aus dem Schwefeleisen des Kupferkieses) blofs Eisenvitriol entstehen; bei hinreichend starker Hitze geht dieser gröfstentheils in Eisenoxyd über. Man laugt das noch heifse geröstete Erz mit Wasser aus, dampft die Lauge nicht zu weit ab, und lässt sie in hölzernen Kübeln, in welchen sich hölzerne Stäbe zum Anlegen der Krystalle befinden, langsam erkalten. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Abdampfen und Erkälten noch ein schwarzbraunes Salz, welches zugleich Eisen, Kobalt und Mangan enthält. Das ausgelaugte Erz wird auf Schwarzkupfer verschmolzen. 10 Th. Erz liefern 3 Th. Vitriol. So zu Rheinbreitenbach. FUNCKE (*N. Tr.* 1, 1, 270). — 4 Th. Kupferabfälle werden im Flammofen zum Glühen erhitzt, dann nach Verschliefsung aller Luftzüge mit 1 Th. Schwefel in Berührung gebracht; nachdem sich das Schwefelkupfer gebildet hat, öffnet man die Züge, lässt die Flamme einige Zeit einwirken, und lässt dann die Masse bei unvollkommenem Verschluss des Ofens abkühlen. Man zieht dann aus ihr durch Wasser Kupfervitriol, dampft die Lauge in Bleikesseln ab, lässt sie in hölzernen Klärbottigen sich setzen, und dampft die decanthirte Lauge weiter zum Krystallisiren ab. Der nicht vom Wasser aufgenommene Theil des gerösteten Schwefelkupfers wird von Neuem mit Schwefel geglüht, geröstet, ausgelaugt u. s. w. — 5. Nebenproduct von der Silberscheidung.

Der käufliche Kupfervitriol kann schwefelsaures Manganoxydul, Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kobaltoxydul beigemischt enthalten. Fällt man aus seiner mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung durch Hydrothion das Kupfer, so bleiben die genannten Metalle im Filtrate, und lassen sich nach hinreichendem Abdampfen desselben erkennen. — Durch öfteres Umkrystallisiren lässt sich solcher Vitriol immer mehr reinigen.

Das wasserfreie Salz erhält man beim Einwirken des kalten Vitriolöls auf Kupfer in verschlossenen Gefäfsen in farblosen durchsichtigen Krystallen, BARRUEL; durch gelindes Erhitzen der wasserhaltenden Krystalle als eine weifse, undurchsichtige, zerreibliche Masse. Spec. Gew. derselben 3,572 KARSTEN. Das Salz, in Wasser gelöst, schmeckt schrumpfend metallisch und röthet Lackmus. — Es verliert bei heftigem [400] Glühen alle Säure, theils in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas, GAY-LUSSAC, theils als wasserfreie Schwefelsäure, BUSSY. — Durch Wasserstoffgas wird es in der Glühhitze zu Kupfer reducirt. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 74). [Ebenso durch Kohlenoxydgas. STAMMER (*Pogg.* 82, 136) L.] — Bei dunkelm Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt es kohlensaures und schwefligsaures Gas, genau zu gleichen Maafsen, während schwefelfreies Kupfer bleibt. $CuO,SO^3 + C = Cu + SO^2 + CO^2$. Bei heftigerem Glühen bleibt unter stürmischer Gasentwicklung Kupfer mit Schwefelkupfer gemengt, weil das sich in den innern, weniger

erhitzten Schichten des Gemenges entwickelnde schwefligsaure Gas mit dem Kupfer und der Kohle der äufsern, stark glühenden Schicht in Schwefelkupfer und Kohlensäure zersetzt. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 69). — In einem Strom von Phosphorwasserstoffgas - gelinde erhitzt, wird es unter Bildung von Wasser und schwefligsaurem Gas erst braun, dann zu einem schwarzen Gemenge von Phosphorkupfer und wechselnden Mengen von Halbschwefelkupfer. H. ROSE (*Pogg.* 24, 330). — Die wässrige Lösung, im Ueberschuss angewandt, färbt Fünffach-Schwefelantimon (Goldschwefel) braun, und verwandelt es bei längerem Kochen in ein Gemenge von schwarzem Fünffach-Schwefelantimonkupfer und von weifser Antimonsäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 241). $15(CuO,SO^3) + 8SbS^5 = 5(3CuS,SbS^5) + 3SbO^5 + 15SO^3$. — Die zersetzende Wirkung des Zinks u. s. w. auf die wässrige Lösung: (III, 384—85). — Der krystallisirte Kupfervitriol löst sich in wässriger Salzsäure unter einer ungefähr 17° betragenden Kälteerzeugung zu einer grünen Flüssigkeit, welche, wenn auf 1 At. Kupfervitriol wenigstens 1 At. Salzsäure kommt, beim Abdampfen und Erkälten blofs Krystalle von salzsaurem Kupferoxyd liefert, während sich alle Schwefelsäure frei in der Mutterlauge befindet. Nur wenn die Salzsäure weniger als 1 At. beträgt, krystallisirt zugleich etwas Kupfervitriol. Bleibt jedoch das krystallisirte salzsaure Kupferoxyd längere Zeit an der Luft mit der Schwefelsäure-haltenden Mutterlauge in Berührung, so entstehen wieder [durch Verdunstung der Salzsäure?] Kupfervitriolkrystalle. Schwefelsaures Kupferoxyd, welches kein oder nur 1 At. Wasser hält, absorbirt rasch, unter heftiger Wärmeentwicklung, fast 1 At. salzsaures Gas, ohne dass dabei Wasser frei wird, und bildet eine dunkel schokoladebraune Masse, welche bei stärkerem Erhitzen alle Salzsäure wieder rasch entwickelt, welche aber, in Wasser gelöst, Krystalle von salzsaurem Kupferoxyd liefert, und freie Schwefelsäure in der Mutterlauge. Leitet man das salzsaure Gas über gepulverten gewöhnlichen Kupfervitriol (5 At. Wasser haltend), so absorbirt er unter Entwicklung von Wärme und Freiwerden von Wasser rasch etwas über 1 At. Salzsäure (wegen des freiwerdenden Wassers), und bildet eine grasgrüne, und wo sich das Salz stärker erhitzt hatte, braune Masse, welche wegen freier Salzsäure stark raucht, sehr sauer und sehr zerfliefslich ist. KANE (*Phil. Mag. J.* 8, 353; auch *Ann. Pharm.* 19, 1).

Auf nassem Wege zersetzt sich das schwefelsaure Kupferoxyd mit Salmiak in schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak [401] und salzsaures Kupferoxyd, A. VOGEL, KARSTEN; mit Kochsalz in schwefelsaures Kupfer-Oxyd [-Natron?] und salzsaures Kupferoxyd, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 390); mit salpetersaurem Kali oder Natron in schwefelsaures Kupferoxyd-Kali oder -Natron und in salpetersaures Kupferoxyd. KARSTEN.

Verbindungen mit Wasser. — Der durch Erhitzen entwässerte Kupfervitriol, mit Wasser befeuchtet, nimmt es unter einer Wärmeentwicklung von 135° und unter blauer Färbung auf. GRAHAM. — An feuchter Luft zieht er in 3 Tagen die dem gewöhnlichen Kupfervitriol zukommenden 5 At. Wasser an. BRANDES (*Schw.* 51, 436).

α. Einfach-gewässert. — Bleibt beim Erwärmen des fünffach-gewässerten Salzes auf 38° im Vacuum als eine grünweifse zerreibliche Masse, welche erst zwischen 221 und 242° ihr letztes Atom Wasser unter weifser Färbung verliert. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, 419).

β. Zweifach-gewässert. — Das fünffach-gewässerte Salz ver-

liert im Vacuum über Vitriolöl zwischen 19 und 21° in 7 Tagen so viel Wasser, dass mit 80 Th. (1 At.) trocknem Salz 17,336 Th. (beinahe 2 At.) Wasser verbunden bleiben. GRAHAM.

γ. *Fünffach-gewässert.* — Die gewöhnliche Form des schwefelsauren Kupferoxyds. Schiefst aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in lasurblauen, durchsichtigen Krystallen an. X-System 1- und 1-gliedrig. *Fig.* 121, 122, 123 u. a. Gestalten. y : u = 109° 32'; y : v = 128° 37'; u : v = 124° 2'; u : n = 154° 20'; u : w = 126° 11' u. s. w. Wenig spaltbar nach y, u und v. HAUY. Spec. Gew. 2,274 KOPP. — Die Krystalle verwittern an trockner Luft oberflächlich. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem, in 1/2 Th. kochendem Wasser. 1 Th. der Krystalle löst sich bei 4° in 3,32, bei 19° in 2,71, bei 31° in 1,84, bei 37,5° in 1,7, bei 50° in 1,14, bei 62,5° in 1,27 [?], bei 75° in 1,07, bei 87,5° in 0,75, bei 100° in 0,55 und bei 104° in 0,47 Wasser. BRANDES u. FIRNHABER. Sie lösen sich bei 17,5° in 2,412 Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,182 spec. Gew. KARSTEN; die bei 8° gesättigte Lösung hat 1,17 spec. Gew. ANTHON. Eisessig fällt den Kupfervitriol völlig aus seiner wässrigen Lösung. PERSOZ.

			THOMSON.	BERZELIUS.	PROUST.	KIRWAN.
CuO	40	32	32	32,13	32	40
SO^3	40	32	32	31,57	33	31
5HO	45	36	36	36,30	35	29
$CuO,SO^3 + 5Aq$	125	100	100	100,00	100	100

Der natürliche Kupfervitriol aus Chili hält zugleich kleine Mengen von schwefelsaurem Eisenoxyd, Kalk, Bittererde und Alaunerde. H. ROSE (*Pogg.* 27, 318).

Die farblose Lösung des trocknen schwefelsauren Kupferoxyds in Vitriolöl färbt sich in Berührung mit Stickoxydgas schön violett oder violettblau. Die Flüssigkeit wird durch Verdünnung mit Wasser, so wie durch oxydirende Mittel, wie Untersalpetersäure, Salpetersäure, salpetersaure Salze und schwefelsaures Manganoxyd, aber nicht durch salpetrigsaure [402] Salze, sogleich entfärbt. DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. Chim. med.* 11, 504). — JACQUELAIN (*Compt. rend.* 14, 643) vermochte nicht, diese violette Verbindung zu erhalten, und vermuthet Eisenvitriol in dem von DESBASSINS angewandten Kupfervitriol. Aber die Färbung ist ganz verschieden, und zeigt sich auch bei reinem Kupfervitriol, in rectificirtem Vitriolöl vertheilt. GM.

I. *Schwefelkohlenstoff-Kupfer?* — Leitet man Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer, so wird zwar nach CLUZEL der Kohlenstoff auf der Oberfläche des Kupfers abgeschieden, nach BERTHOLLET, THENARD und VAUQUELIN hingegen verbindet sich der Schwefelkohlenstoff als Ganzes mit dem Kupfer zu einem glänzend schwarzen Körper, welcher, mit Salpetersäure behandelt, Kohle lässt.

K. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkupfer.* — Kupferoxydsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen dunkelbraunen Niederschlag, im Ueberschusse des Calciumsalzes mit dunkelbrauner Farbe löslich, nach dem Trocknen schwarz, bei der Destillation zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel entwickelnd und Halb-Schwefelkupfer lassend. BERZELIUS.

L. *Einfach-Schwefelphosphor-Halb-Schwefelkupfer.* — a. *Halb-saures.* — $2Cu^2S,PS$. — Bleibt beim Glühen der Verbindung ($2Cu^2S,PS^3$) in einer Retorte als ein leberbraunes Pulver. — b. *Einfach-saures.* — Halb-Schwefelkupfer nimmt beim Erwärmen mit Einfach-Schwefelphosphor nichts auf; aber bei gelindem Glühen der folgenden Verbindung M in einer Retorte bleibt unter Entwicklung erst von PS, dann von einem schwefelreicheren Schwefelphosphor, ein leberbraunes

Pulver = Cu^2S,PS, welches beim Reiben heller wird, und welches beim Glühen an der Luft unter schwachem Leuchten (ohne Phosphorflamme) in schwefligsaures Gas und eine schwarze oxydirte Masse verwandelt wird. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Einwirken von PS auf in Ammoniak gelöstes Halb-Chlorkupfer. Berzelius.

M. *Einfach-Schwefelphosphor-Einfach-Schwefelkupfer.* — Das aus Kupfervitriollösung durch Hydrothion gefällte Einfach-Schwefelkupfer, mit ausgekochtem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, wird im Kugelapparat behandelt, wie bei Schwefelphosphor-Schwefelzink (III, 26) angegeben ist. Die Verbindung erfolgt unter so heftiger Wärmeentwicklung, dass der überschüssige Schwefelphosphor fast augenblicklich überdestillirt; der Rest desselben wird durch sehr gelindes Erwärmen verjagt. Erst nach dem Erkalten wird die Verbindung herausgenommen; sie hält einige härtere Körner von unverbundenem Schwefelkupfer beigemengt. — Schwarzbraun, nach dem Pulvern heller braun. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit Phosphorflamme und lässt ein hell leberbraunes Pulver. Zeigt bei der Destillation das bei L, b angeführte Verhalten. Löst sich nicht in verdünnter, aber ein wenig, mit dunkelgelber Farbe, in heifser concentrirter Salzsäure, daraus durch Wasser völlig in dunkelbraunen Flocken fällbar, so dass die Flüssigkeit kein Kupfer mehr hält. Berzelius (*Ann. Pharm* 46, 252).

[403]

			Berzelius.
Cu	32	33,54	37,57
P	31,4	32,92	30,60
2S	32	33,54	30,16
CuS,PS	95,4	100,00	98,33

Da der untersuchten Verbindung etwas freies Schwefelkupfer beigemengt war, so wurde zu wenig Phosphor und zu viel Kupfer gefunden. Berzelius.

N. *Dreifach-Schwefelphosphor-Halb-Schwefelkupfer; halbsaures.* — *Kupfersulfophosphit.* — Aus der Lösung des Kupfervitriols in überschüssigem Ammoniak durch Natronschwefelleber gefälltes Zweifach-Schwefelkupfer wird nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum in demselben Kugelapparat (III, 26) mit Einfach-Schwefelphosphor behandelt. Die Verbindung erfolgt ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung; man verjagt den Ueberschuss des Einfach-Schwefelphosphors durch möglichst gelindes Erwärmen, während Wasserstoffgas hindurchgeleitet wird. — Dunkelgelbes Pulver. — Es entwickelt in der Retorte bei anfangendem Glühen 2 At. Schwefel, und lässt die Verbindung L, a ($2Cu^2S,PS$). Es lässt sich an der Luft anzünden, und verbrennt mit schwacher Phosphorflamme zu einer glänzenden, nach schwefliger Säure riechenden Masse. Berzelius.

			Berzelius.
4Cu	128	53,47	51,54
P	31,4	13,11	13,09
5S	80	33,42	35,17
$2Cu^2S,PS^3$	239,4	100,00	99,80

Der bei der Analyse erhaltene Ueberschuss von Schwefel rührt von etwas beigemengtem $2CuS,PS^5$ her. Berzelius.

O. *Fünffach-Schwefelphosphor-Einfach-Schwefelkupfer.* — *Kupfersulfophosphat.* — a. *Achtel-saures.* — Bleibt bei gelindem Erhitzen des halb-sauren als ein gelbes Pulver. Berzelius.

			Berzelius.
8Cu	256	51,67	52,05
P	31,4	6,34	7,27
13S	208	41,99	40,68
$8CuS,PS^5$	495,4	100,00	100,00

b. *Halb-saures.* — $2CuS,PS^5$. — Entsteht beim gelinden Erwärmen von 2 At. CuS,PS mit 4 At. Schwefel, wobei sich 1 At. PS verflüchtigt. $2(CuS,PS) + 4S = 2CuS,PS^5 + PS$. So wie aber die Hitze etwas zu hoch steigt, wird aufser PS noch PS^5 ausgetrieben, und es bleibt die Verbindung O, a. Berzelius (*Ann. Pharm.* 46, 278).

Kupfer und Selen.

A. *Halb-Selenkupfer.* — Findet sich natürlich. — Durch Erhitzen des Kupfers mit Selen, wobei Feuerentwicklung statt hat; durch Glühen des Einfach-Selenkupfers in verschlossenen Gefäfsen. — Dunkelstahlgrau, von dichtem Bruche, weit unter der Glühhitze schmelzend. — Verliert, lange an [404] der Luft erhitzt, nur einen Theil seines Selens, unter Verbreitung von Rettiggeruch und Rücklassung von grauem, spröden, leicht schmelzbaren Kupfer. Berzelius.

			Berzelius (aus Smaland).
2Cu	64	61,54	64
Se	40	38,46	40
Cu^2Se	104	100,00	104

B. *Einfach-Selenkupfer.* — Durch Fällung des Kupfervitriols mittelst Hydroselengases. — Schwarze Flocken, die beim Trocknen dunkelgrau werden, und durch den Strich Metallglanz annehmen. — Verliert bei der Destillation die Hälfte des Selens. Berzelius.

C. *Selenigsaures Kupferoxydul.* — Durch Digestion des Kupferoxydulhydrats mit wässriger seleniger Säure. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Berzelius.

D. *Selenigsaures Kupferoxyd.* — a. *Basisch.* — Man schlägt den Kupfervitriol durch selenigsaures Ammoniak nieder, welches überschüssiges Ammoniak enthält. — Pistaciengrün, wird in der Hitze schwarz, verliert erst das Wasser, dann unter Aufschäumen alle Säure; nicht in Wasser, aber in Ammoniak löslich.

b. *Einfach.* — Beim Vermischen einer warmen wässrigen Lösung des Kupfervitriols mit zweifach-selenigsaurem Ammoniak entstehen voluminose, käsige, gelbliche Flocken, die sich schnell (in der Kälte langsam) in kleine, seidenartige, grünblaue Krystalle verwandeln. Dieselben werden in der Hitze unter Verlust von Wasser leberbraun, worauf sie schmelzen, sich schwärzen, und dann unter Aufkochen alle Säure verlieren. Nicht in Wasser und wässriger seleniger Säure löslich. Berzelius.

⌈Wird nach Muspratt beim Trocknen über Vitriolöl blau (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 66).

			Muspratt.	
3CuO	120	40,40	40,55	
$3SeO^2$	168	56,56	56,03	
HO	9	3,04	3,42	3,18
$3(CuO,SeO^2)+Aq$	297	100,00	100,00	W.⌉

E. *Selensaures Kupferoxyd.* — Seine Krystalle sind mit denen des Kupfervitriols isomorph. MITSCHERLICH.

Kupfer und Iod.

A. *Halb-Iodkupfer.* — 1. Man erhitzt fein vertheiltes Kupfer mit Iod. — 2. Man fällt die Lösung des Halb-Chlorkupfers in Salzsäure durch Iodkalium. SARPHATI. Bei zu grofsem Ueberschuss der Salzsäure bleibt etwas Iodkupfer darin gelöst; bei zu wenig Salzsäure kann Halb-Chlorkupfer mit niederfallen. BUCHNER (*Repert.* 78, 8). — 3. Man fällt ein gelöstes Kupferoxydsalz durch Iodkalium. Hierbei wird die Hälfte des Iods frei. $2(CuO,SO^3) + 2KJ = 2(KO,SO^3) + Cu^2J + J$. Daher ist der Niederschlag durch Waschen mit Weingeist vom anhängenden Iod zu befreien. BERTHEMOT. — 4. Man fällt die Lösung des Kupfervitriols in einer hinreichenden Menge von wässriger schwefliger Säure durch Iodkalium. DUFLOS (*Ann. Pharm.* 39, 253). $2(CuO,SO^3) + KJ + SO^2 = KO,3SO^3 + Cu^2J$. — 5. Man fällt die wässrige Lösung von 1 At. Kupfervitriol und wenigstens 1 At. Eisenvitriol durch Iodkalium. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 427). $2(CuO,SO^3) + 2(FeO,SO^3) + KJ = KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + Cu^2J$. — [405] Nach SOUBEIRAN hält das durch Fällung erhaltene Halb-Iodkupfer, bei 40° getrocknet, 4 Proc. Wasser, ist also Cu^2J,Aq oder Cu^2O,HJ. — 6. BECQUEREL erhielt auf galvanischem Wege (I, 364) Oktaeder von Iodkupfer.

Das durch Fällung erhaltene Halb-Iodkupfer ist ein bräunlichweifses Pulver. — Beim Erhitzen entwickelt es 4 Proc. Wasser, und schmilzt in der Glühhitze zu einer braunen Masse, deren Pulver grün ist. SOUBEIRAN. Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas wird es nur unvollständig zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110). Beim Glühen mit Braunstein zerfällt es in Ioddampf und Kupferoxyd. SOUBEIRAN. Mit Salpetersäure gibt es Ioddampf, Stickoxydgas und salpetersaures Kupferoxyd, und mit Vitriolöl Ioddampf, schwefligsaures Gas und schwefelsaures Kupferoxyd. SOUBEIRAN. $Cu^2J + 4SO^3 = 2(CuO,SO^3) + J + 2SO^2$. — Durch Kochen des Iodkupfers mit Wasser und Zink, Zinn oder Eisen erhält man metallisches Kupfer und gelöstes Iodmetall. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 614). Wässrige fixe Alkalien bilden, unter Abscheidung von Kupferoxydul, Iodmetalle; auch kohlensaures Kali oder Natron, unter Freiwerden von Kohlensäure. Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde, so wie Alaunerde, wirken nicht zersetzend. BERTHEMOT vgl. (I, 661).

2Cu	64	33,68
J	126	66,32
Cu^2J	190	100,00

B. *Iodsaures Kupferoxyd.* — Iodsäure und iodsaures Natron geben mit dem Kupfervitriol erst über Nacht einen weifsen Niederschlag. PLEISCHL. Iodsaures Natron fällt die Kupfersalze nur bei grofser Concentration, mit blaugrüner Farbe. Das Salz lässt sich am besten durch Lösen des Kupferoxydhydrats in verdünnter Iodsäure darstellen. Es verliert bei 200° 7,07 Proc. Wasser; stärker in einer Retorte erhitzt, entwickelt es Sauerstoffgas mit Ioddampf, und lässt iodfreies Kupferoxyd. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung, worauf Ammoniak Iodstickstoff fällt. Es löst sich in 302 Th. Wasser von 15°, in

154 kochendem, und leicht, mit dunkelblauer Farbe, in Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 569).

C. *Ueberiodsaures Kupferoxyd.* — Das einfach-überiodsaure Natron gibt mit salpetersaurem Kupferoxyd einen, in verdünnter Salpetersäure löslichen, zeisiggrünen Niederschlag, der beim Erwärmen gelblich wird. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 260).

Kupfer und Brom.

A. *Halb-Bromkupfer.* — Das Kupfer vereinigt sich mit dem Brom nicht bei gewöhnlicher, aber bei höherer Temperatur. — 1. Giefst man in das zugeschmolzene Ende eines Glasrohrs Brom, und füllt den oberen Theil mit feinem Kupferdraht, [406] so nimmt dieser beim Erhitzen bis zum dunkeln Glühen Brom unter lebhafter Feuerentwicklung auf. Das der Masse beigemengte Einfach-Bromkupfer entzieht man durch Wasser; beim Auflösen derselben in wässrigem Hydrobrom bleibt das etwa unverbunden gebliebene Kupfer zurück, und aus der Lösung wird durch Wasser das reinere Halb-Bromkupfer gefällt. LÖWIG. Auch kann man dünnes, aufgewundenes Kupferblech in einem Kolben erhitzen, auf dessen Boden sich etwas Brom befindet, und nach eingetretener Feuerentwicklung noch so lange Brom hinzutröpfeln, bis alles Kupfer verschwunden ist. So erhält man das Halb-Bromkupfer als eine geschmolzene Masse. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 385; auch *J. Pharm.* 16, 651). — 2. Man glüht das Einfach-Bromkupfer. RAMMELSBERG. — Durch Fällung: weifses Pulver; nach dem Schmelzen: graubraune Masse, LÖWIG, grüngraue Masse, von krystallischem Bruche, in dünnen Blättchen durchscheinend, BERTHEMOT. Schmilzt in der Rothglühhitze; dabei nicht in verschlossenen Gefäfsen, schwierig an der Luft verdampfend. LÖWIG. Lässt sich bei abgehaltener Luft stark erhitzen, ohne Zersetzung; entwickelt aber beim Glühen an der Luft Dämpfe, welche die Weingeistflamme grün färben, und lässt Kupferoxyd. Lässt beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure ebenfalls Kupferoxyd. BERTHEMOT. Löst sich in Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung. LÖWIG. Löst sich in wässrigem Hydrobrom oder Hydrochlor ohne Zersetzung. Löst sich in Ammoniak, nicht in Wasser. Wird durch kochendes Vitriolöl und durch Essigsäure nicht zersetzt. BERTHEMOT.

			BERTHEMOT.
2Cu	64	44,94	44,7
Br	78,4	55,06	55,3
Cu^2Br	142,4	100,00	100,0

Hydrobrom-Halb-Bromkupfer oder *saures Hydrobrom-Kupferoxydul.* — Das Halb-Bromkupfer liefert mit concentrirtem Hydrobrom eine farblose Lösung. Dieselbe gibt mit der Lösung des Eisenvitriols einen Niederschlag von metallischem Kupfer. $Cu^2Br + 3(FeO,SO^3) = 2Cu + FeBr + Fe^2O^3,3SO^3$. Aus der Lösung des Einfach-Bromquecksilbers fällt sie Halb-Bromquecksilber, und aus der des Chlorgoldes oder Bromgoldes fällt sie metallisches Gold. Wasser schlägt aus ihr das Halb-Bromkupfer nieder. LÖWIG.

B. *Wässriges Einfach-Bromkupfer-Halb-Bromkupfer* oder *Hydrobrom-Kupferoxydoxydul.* — Das wässrige Einfach-Bromkupfer verwandelt sich bei langsamerem Abdampfen unter Verlust von Brom

in eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich bei Wasserzusatz unter Fällung von Halb-Bromkupfer wieder grün färbt. Löwig.

C. *Einfach-Bromkupfer.* — Durch Abdampfen der Lösung des Kupferoxyds in wässrigem Hydrobrom, und gelindes Schmelzen des Rückstandes. Löwig. Der Rückstand ist [407] eisenschwarz, wie Reifsblei. Berthemot. Lässt man die Lösung im Vacuum über Vitriolöl verdunsten, so erhält man wasserfreie glänzende Krystalle, dem Iod ähnlich. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 246). — Das Einfach-Bromkupfer entwickelt, nach Berthemot noch vor dem Rothglühen, die Hälfte seines Broms, nach Rammelsberg 36,8 Proc., und lässt Halb-Bromkupfer.

Cu	32	28,99
Br	78,4	71,01
CuBr	110,4	100,00

Gewässertes Einfach-Bromkupfer oder *Hydrobrom-Kupferoxyd.* — Die smaragdgrüne Lösung des Einfach-Bromkupfers in Wasser, oder des Kupferoxyds in wässrigem Hydrobrom, oder des Kupfers in einem Gemisch aus Hydrobrom und Salpetersäure wird beim Abdampfen braun und liefert gerade rectanguläre Säulen (grüngelbe Nadeln Berthemot), in gelinder Hitze schmelzend, und unter Wasserverlust in trocknes Einfach-Bromkupfer übergehend. Löwig.

Berechnung nach Löwig.			Oder:		
Cu	32	20,59	CuO	40	25,74
Br	78,4	50,46	HBr	79,4	51,09
5HO	45	28,95	4HO	36	23,17
CuBr+5Aq	155,4	100,00	CuO,HBr+4Aq	155,4	100,00

Das Einfach-Bromkupfer und die gewässerten Krystalle zerfliefsen an der Luft und lösen sich leicht in Wasser; die grüne Lösung wird durch Abdampfen, so wie durch Vitriolöl und durch Salze, sofern sich diese Wasser aneignen, gebräunt. Löwig.

D. *Kupferoxyd-Einfach-Bromkupfer* und *basisches Hydrobrom-Kupferoxyd.* — Aus der wässrigen Lösung des Einfach-Bromkupfers fällt wenig Ammoniak die gewässerte Verbindung, als ein blassgrünes Pulver, welches sich bei gelindem Erhitzen in die trockne Verbindung, und bei stärkerem, unter Entwicklung von Brom, in graues *Kupferoxyd-Halb-Bromkupfer* verwandelt. Löwig.

Wässriges Brom liefert mit Kupferoxyd einen nicht in Wasser löslichen olivengrünen Körper, welcher Pflanzenfarben nicht entfärbt, aber aus Ammoniak Stickgas entwickelt, durch die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, unter Entwicklung von Brom zersetzt wird, und beim Erhitzen über 100° unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Brom und Wasser in Kupferoxyd-Bromkupfer übergeht. Der olivengrüne Körper ist wahrscheinlich ein Gemenge von *unterbromigsaurem Kupferoxyd* und Kupferoxyd-Einfach-Bromkupfer. Balard (*J. pr. Chem.* 4, 179).

E. *Bromsaures Kupferoxyd.* — a. *Sechstel.* — Man fällt die Lösung von b durch eine unzureichende Menge von Ammoniak. — Hellblauer Niederschlag, welcher bei 200° unter Verlust seines Wassers graugrün wird. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 78).

[408]

			Rammelsberg.
6CuO	240	53,52	53,01
BrO^5	118,4	26,40	26,39
10HO	90	20,08	20,60
$6CuO,BrO^5+10Aq.$	448,4	100,00	100,00

b. *Einfach.* — Die Lösung des kohlensauren Kupferoxyds in wässriger Bromsäure liefert undeutliche blaugrüne Krystalle. Dieselben verwittern nicht an der Luft, aber im Vacuum über Vitriolöl zu einem grünweifsen Pulver. Bei 180° verlieren sie unter anfangender dunkler Färbung den gröfsten Theil des Wassers, und erst bei 200° alles, wobei aber zugleich Brom entweicht. Beim Glühen bleibt ein, 25 bis 28 Proc. betragendes Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxyd-Bromkupfer, welches sich durch Wasser nicht ausziehen lässt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 92).

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
CuO	40	19,67	19,73
BrO^5	118,4	58,21	56,06
5HO	45	22,12	
CuO,BrO^5+5Aq	203,4	100,00	

Kupfer und Chlor.

A. *Halb-Chlorkupfer.* — *Boyle's Resina Cupri.* — 1. Kupferfeile und Kupferblättchen verbrennen bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase, unter rothem Glühen, zu Halb- und Einfach-Chlorkupfer. J. DAVY (*Schw.* 10, 312). Das aus kohlensaurem Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirte verbrennt im Chlor bei gewöhnlicher Temperatur mit weifser Flamme. OSANN. — 2. Kupfer gibt beim Erhitzen mit Einfach-Chlorquecksilber Quecksilberdampf und Halb-Chlorkupfer. BOYLE. Am besten 1 Th. Kupfer auf 2 Sublimat. J. DAVY. Genauer 64 Th. (2 At.) Kupfer auf 136 Th. (1 At.) Sublimat. — 3. Eine Kupferplatte bedeckt sich unter Salzsäure in einer lufthaltenden Flasche mit weifsen Tetraedern von Halb-Chlorkupfer. PROUST. — 4. Man schüttelt Kupferfeile mit salzsaurem Kupferoxyd in einem verschlossenen Gefäfse. PROUST. $CuCl + Cu = Cu^2Cl$. — 5. Man fällt schwefel-, salz-, salpeter- oder essig-saures Kupferoxyd durch wässriges Einfach-Chlorzinn, oder behandelt Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd mit Einfach-Chlorzinn; in wässriger Salzsäure gelöst. PROUST. $2CuCl + SnCl = Cu^2Cl + SnCl^2$. — 6. Man behandelt salzsaures Kupferoxyd mit Phosphor, Aether, Zucker u. s. w. — 7. Man glüht in einer Retorte längere Zeit das Einfach-Chlorkupfer, und befreit den Rückstand durch mehrtägiges Hinstellen mit Wasser in einer verschlossenen Retorte, und Abgiefsen der erhaltenen Lösung vom unzersetzt gebliebenen Einfach-Chlorkupfer. PROUST. — 8. Man schüttelt gepulvertes Kupferoxydul mit Salzsäure bei abgehaltener Luft. PROUST, CHENEVIX.

Erscheint, durch Fällung erhalten, als ein weifses Krystallpulver, welches sich im Sonnenlichte schmutzig violett und schwarzblau färbt. PROUST. Krystallisirt aus der Lösung [409] in heifser concentrirter Salzsäure in weifsen Tetraedern, PROUST, die im Lichte bläulich werden, MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 449). In olivengrünen Säulen J. DAVY. Schmilzt etwas unter der Glühhitze, und gesteht bei langsamem Erkalten zu einer durchscheinenden hellgelben (grauweifsen, PROUST), etwas krystallischen, bei schnellerem zu einer dunkelbraunen Masse von verworrenem Gefüge, J. DAVY. Spec. Gew. des geschmolzenen 3,6777 KARSTEN. Da es durch Schmelzen des Einfach-Chlorkupfers erhalten wurde, konnte es noch etwas von diesem enthalten. GM. Verdampft nicht bei

einer sehr hohen Temperatur in verschlossenen Gefäfsen, zerstreut sich, an der Luft erhitzt, in weifsen Dämpfen. J. DAVY.

			J. DAVY.	Oder:		BERZELIUS.	GAY-LUSSAC.
2Cu	64	64,38	64	Cu^2O	72	73,58	72,97
Cl	35,4	35,62	36	Cl—O	27,4	26,42	27,03
Cu^2Cl	99,4	100,00	100		99,4	100,00	100,00

Wird beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas in Metall und salzsaures Gas verwandelt; von Phosphorwasserstoffgas in Sechstel-Phosphorkupfer und salzsaures Gas. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110; 6, 205). Gibt mit Eisenfeile unter Wasser Kupfer und sich lösendes Einfach-Chloreisen. PROUST. Aus seiner salzsauren Lösung fällt Eisenvitriol Kupfer. PROUST. — Wird durch Kochen mit Wasser gelb, doch ist die Zersetzung nur eine theilweise. PROUST. Liefert mit schmelzendem Kalihydrat oder wässrigem Kali Kupferoxydul und Chlorkalium. PROUST. — Wird im trocknen Zustande an der Luft langsam grün und feucht; im feuchten Zustande verwandelt es sich schnell in eine grüne Masse. PROUST. Bildet mit Salpetersäure unter heftiger Entwicklung von Wärme und von Stickoxyd eine erst violette, dann blaue Lösung. PROUST. Das Gemenge von Halb-Chlorkupfer mit Vitriolöl färbt sich beim Darüberschichten von etwas rauchender Salpetersäure schwach violett. GM. Die salzsaure Lösung des Halb-Chlorkupfers färbt Molybdänsäure blau, entfärbt frischgefälltes Berlinerblau, fällt aus Sublimatlösung Kalomel und aus Goldlösung Gold. PROUST. — Das Halb-Chlorkupfer löst sich nicht in Wasser und verdünnter Schwefelsäure; es löst sich ohne Farbe in concentrirter Salzsäure, in wässrigem Ammoniak und in Kochsalzlösung.

Wässriges salzsaures Halb-Chlorkupfer oder *saures salzsaures Kupferoxydul.* — Man löst Halb-Chlorkupfer in concentrirter Salzsäure; oder schüttelt dieselbe in einem verschlossenen Gefäfse mit Kupferoxydul oder einem Gemenge von Kupferoxyd und überschüssigem Kupfer; oder man schüttelt salzsaures Kupferoxyd, mit Salzsäure stark übersättigt, mit Kupferfeile; oder setzt dasselbe, mit Aether versetzt, dem Sonnenlichte aus. — Die farblose Flüssigkeit setzt, in der Wärme bereitet, beim Erkalten Krystalle von Halb-Chlorkupfer ab. Gröfsere Mengen von Wasser schlagen aus ihr das [410] meiste Halb-Chlorkupfer als weifses Pulver nieder. PROUST (*Scher. J.* 8, 490; und *A. Gehl.* 6, 573). Kleinere Mengen von Ammoniak erzeugen durchsichtige Würfel von Halb-Chlorkupfer-Salmiak, die sich in mehr Ammoniak zu einer farblosen, sich an der Luft bläuenden Flüssigkeit lösen. Rauchende Salpetersäure färbt die Lösung dunkel grünbraun, dann unter Salpetergasentwicklung gelb. GM.

B. *Kupferoxyd-Halb-Chlorkupfer.* — $Cu^2Cl,2CuO$. — Bleibt beim Erhitzen von Kupferoxyd-Einfach-Chlorkupfer ($CuCl,3CuO$). PROUST.

C. *Wässriges Halb- und Einfach-Chlorkupfer*, oder *salzsaures Kupferoxydoxydul.* — Durch Aussetzen des sauren salzsauren Kupferoxyduls an die Luft; durch Mischen desselben mit salzsaurem Kupferoxyd; durch Schütteln des letzteren mit wenig Kupferfeile. — Dunkelbraune Flüssigkeit. PROUST.

D. *Einfach-Chlorkupfer*. — 1. Beim Verbrennen des Kupfers im Chlorgase. — 2. Halb-Chlorkupfer verwandelt sich im Chlorgase langsam in Einfach-Chlorkupfer. — 3. Durch Erhitzen des einfach-salzsauren Kupferoxyds bis etwas über 200°.

Nach (1) gebildet, braunes Sublimat, nach (3) braungelbes Pulver. Schmelzbar. Schmeckt ätzend metallisch. — Schmilzt beim Glühen unter Entwicklung der Hälfte seines Chlors zu Halb-Chlorkupfer. Liefert, in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erwärmt, salzsaures Gas und Drittel-Phosphorkupfer. Gibt beim Schmelzen mit Phosphor Chlorphosphor und Phosphorkupfer. H. Rose (*Pogg.* 27, 117). — Wird in der Kälte durch den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure nicht zersetzt. H. Rose (*Pogg.* 38, 121). Wird durch Vitriolöl in der Kälte nicht zersetzt, aber in der Wärme völlig unter Entwicklung von Salzsäure. A. Vogel. — Aus der wässrigen Lösung fällt Phosphor Halbchlorkupfer unter Bildung von Phosphorsäure, Boeck; Quecksilber unter Bildung von Halb-Chlorquecksilber, Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 51, 347); Silber unter Bildung von erst schwarzem, dann weifsem Chlorsilber, Wetzlar (*Schw.* 52, 475); und Einfach-Chlorzinn unter Bildung von Zweifach-Chlorzinn. Auch beim Kochen der wässrigen Lösung mit Zucker fällt Halb-Chlorkupfer nieder, von welchem ein Theil in der gebildeten Salzsäure gelöst bleibt, A. Vogel; und die Lösung des Einfach-Chlorkupfers in Aether entfernt sich im Sonnenlicht, und lässt bei Wasserzusatz Halb-Chlorpulver fallen. Gehlen (*A. Gehl.* 3, 570). In einem Strom von ölbildendem Gas erhitzt, gibt das Einfach-Chlorkupfer ein Gemenge von Kupfer und Halb-Chlorkupfer. Wöhler. Das Genauere s. beim ölbildenden Gase.

			J. Davy.	Oder:			Berzelius.	Gay-Lussac.
Cu	32	47,48	47	CuO	40	59,35	59,79	62,99
Cl	35,4	52,52	53	Cl—O	27,4	40,65	40,21	37,01
CuCl	67,4	100,00	100		67,4	100,00	100,00	100,00

[411] *Gewässertes Einfach-Chlorkupfer* oder *einfach-salzsaures Kupferoxyd*. — 1. Das Einfach-Chlorkupfer wird an der Luft grün und zerfliefst endlich zu einer grünen Flüssigkeit. — 2. Man setzt Kupfer unter Salzsäure längere Zeit der Luft aus. Das sich zuerst bildende Halb-Chlorkupfer und viertelsalzsaure Kupferoxyd geht bei hinlänglicher Luft und Salzsäure in eine grüne Lösung des Einfach-Chlorkupfers über. — 3. Man löst Kupfer in Salpetersalzsäure. — 4. Man löst Kupferoxyd oder kohlensaures Kupferoxyd in Salzsäure. Die Lösung des Kupferoxyds in concentrirter Salzsäure erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. — Die smaragdgrüne Lösung, abgedampft und erkältet, liefert grüne rechtwinklig 4seitige Säulen. Dieselben schmelzen bei gelinder Wärme, und werden unter Wasserverlust zu trocknem Einfach-Chlorkupfer. Proust. Sie werden bei 100° braun, unter Entwicklung des meisten Wassers; aber erst bei einer viel höhern Temperatur verlieren sie alles, 21,53 Proc. betragend. Graham (*Ann. Pharm.* 29, 31). Auch kaltes Vitriolöl verwandelt sie durch Wasserentziehung in braunes trocknes Einfach-Chlorkupfer, ohne dieses zu lösen, oder zu zersetzen. A. Vogel. Die Krystalle zerfliefsen an der Luft.

			Graham.	Oder:			Proust.
Cu	32	37,47	78,47	CuO	40	46,84	40
Cl	35,4	41,45		Cl—O	27,4	32,08	24
2HO	18	21,08	21,53	2HO	18	21,08	36
CuCl,2Aq	85,4	100,00	100,00		85,4	100,00	100

Die Lösung des Einfach-Chlorkupfers in wenig Wasser ist smaragdgrün, die in viel Wasser blassblau. Die concentrirte Lösung wird durch concentrirte Salzsäure gelb. Sie gesteht mit Vitriolöl zu einer gelbbraunen Masse. Schriftzüge mit der Lösung auf Papier werden bei jedesmaligem Erwärmen gelb.

Das Einfach-Chlorkupfer löst sich auch in Weingeist und Aether.

E. *Kupferoxyd-Einfach-Chlorkupfer.* — a. CuCl,2CuO. — Man fällt durch so wenig Kali das einfach-salzsaure Kupferoxyd, dass ein Theil des letzteren unzersetzt bleibt, und erhitzt den gewaschenen und getrockneten blassgrünen Niederschlag, welcher die gewässerte Verbindung ist, bis zur Verjagung des Wassers, wobei sie erst in ein braunes, dann in ein schwarzes Pulver übergeht. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 277).

			Kane.
3Cu	96	65,13	63,78
Cl	35,4	24,01	23,59
2O	16	10,86	10,77
CuCl,2CuO	147,4	100,00	98,14

α. Einfach-gewässert. — CuCl,2CuO+Aq. — Bleibt, wenn man die dreifach-gewässerte Verbindung *β* längere Zeit bei 138° erhält, als schokoladebraunes Pulver. — *β. Dreifach-gewässert.* — CuCl,2CuO +3Aq. — Die trockne Verbindung wird beim Befeuchten mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung schön grün, lebhafter als das Braunschweiger [412] Grün. Geht bei 138° unter Verlust von 11,08 Proc. Wasser in *α*, und bei 260° unter Verlust von 16,83 Wasser in die trockne Verbindung über. — *γ. Vierfach-gewässert.* — Der oben erwähnte blassgrüne Niederschlag. Blasser grün, als Braunschweiger Grün. Verliert beim Glühen 21,51 Proc. Wasser, und nimmt dann, befeuchtet und bei 38° getrocknet, wieder 16,78 Proc. Wasser auf. Kane.

	At.		α	Kane.	At.		β	Kane.
CuCl,2CuO	1	147,4	94,24	93,55	1	147,4	84,52	83,17
HO	1	9	5,76	6,45	3	27	15,48	16,83
		156,4	100,00	100,00		174,4	100,00	100,00

	At.		γ	Kane.
CuCl,2CuO	1	147,4	80,37	78,49
HO	4	36	19,63	21,51
		183,4	100,00	100,00

b. CuCl,3CuO. — Durch gelindes Erhitzen der gewässerten Verbindung. Braun. Verwandelt sich beim Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung in Kupferoxyd-Halb-Chlorkupfer. Proust. CuCl,3CuO = Cu^2Cl,2CuO + O.

Gewässertes Kupferoxyd-Einfach-Chlorkupfer, oder *viertel-salzsaures Kupferoxyd.* — Findet sich in der Natur als *Salzkupfererz* oder *Atakamit.* — Wird im Grofsen nach (4) dargestellt, als *Braunschweiger*

Grün, welches als Oelfarbe dem Sonnenlichte widersteht. — 1. Die trockne Verbindung geht beim Befeuchten mit Wasser wieder in die gewässerte über. PROUST. — 2. Feuchtes Halb-Chlorkupfer verwandelt sich an der Luft in ein grünes Gemenge von, durch Wasser auszuziehendem gewässerten Einfach-Chlorkupfer und gewässerten Kupferoxyd-Einfach-Chlorkupfer. PROUST. $3Cu^2Cl + 3O = 2CuCl + CuCl,3CuO$. — 3. Man digerirt das wässrige einfach-salzsaure Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat; oder vermischt dasselbe mit wenig Alkali. PROUST. Jedoch mit einer zur Fällung des gelösten Salzes hinreichenden Menge. KANE. — 4. Man befeuchtet der Luft dargebotenes Kupferblech wiederholt mit wässriger Salzsäure oder mit wässriger Salmiaklösung, und wäscht aus. — Das künstliche Salz ist ein blassgrünes Pulver. Es verwandelt sich bei schwachem Erhitzen unter Wasserverlust in die schwarze trockne Verbindung. Bräunt sich mit kaltem Vitriolöl durch Ausscheidung von Einfach-Chlorkupfer, und entwickelt beim Erhitzen Salzsäure. A. VOGEL. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren.

Der Atakamit zeigt Krystalle des 2- u. 2-gliedrigen Systems; *Fig.* 47 u. 61 mit y- und i-Flächen; u' : u = 112° 45'; spaltbar nach t und y, weniger nach p und u. Von 4,4 spec. Gew. und der Härte des Kalkspaths; durchscheinend; smaragd-, gras- oder schwarz-grün. — Färbt die Löthrohrflamme blau, mit grünem Saume, und liefert unter Schmelzung ein, mit Schlacke umgebenes, Kupferkorn. BERZELIUS.

			Oder:			J. DAVY. natürl.
CuCl	67,4	30,17	4CuO	160	71,62	73,0
3CuO	120	53,72	HCl	36,4	16,29	16,2
4HO	36	16,11	3HO	27	12,09	10,8
CuCl,3CuO+4Aq	223,4	100,00	4CuO,HCl+3Aq	223,4	100,00	100,0

[413] Oder:

			BERZELIUS. künstl.	KLAPROTH. natürl.	PROUST. natürliches.	
4CuO	160	71,7	71,62	73,0	70,5 bis	76,59
Cl—O	27,4	12,1	12,27	10,1	11,4 „	10,64
4HO	36	16,2	16,11	16,9	18,1 „	12,77
	223,4	100,0	100,00	100,0	100,0	100,00

Hiervon unterscheidet sich ein von BERTHIER (*Ann. Mines* 3. Ser. 7, 542) untersuchtes Erz von Cobija durch gröfseren Wassergehalt:

			BERTHIER.
Cu	32	13,26	13,33
Cl	35,4	14,66	14,92
3CuO	120	49,71	50,00
6HO	54	22,37	21,75
CuCl,3CuO+6Aq	241,4	100,00	100,00

c. CuCl,4CuO. — Bleibt im gewässerten Zustande als blaugrünes Pulver, wenn man NH^3CuCl mit Wasser behandelt; wird durch Entwässerung in der Hitze schokoladebraun, und nimmt dann an der Luft einen Theil des verlornen Wassers wieder auf. KANE.

Trocken.			Gewässert.			KANE.
5Cu	160	70,36	5Cu	160	56,86	56,31
Cl	35,4	15,57	Cl	35,4	12,58	
4O	32	14,07	4O	32	11,37	
			6HO	54	19,19	19,32
CuCl,4CuO	227,4	100,00	+ 6 Aq	281,4	100,00	

F. *Unterchlorigsaures Kupferoxyd.* — Lässt sich nicht durch Fällen des Kupfervitriols mittelst unterchlorigsauren Kalks erhalten, sofern sich hier dasselbe Verhalten zeigt, wie beim Zink (III, 31). — Man löst Kupferoxydhydrat in wässriger unterchloriger Säure. Die Lösung entwickelt bei der Destillation unterchlorige Säure und wahrscheinlich etwas Sauerstoffgas, und lässt ein schön grünes Oxychloret, welches durch überschüssiges Oxyd unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Chlorgas in ein unlösliches Oxychloret verwandelt wird. BALARD. — Das Kupferoxyd löst sich leicht in wässrigem Chlor, CHENEVIX; die gesättigte Lösung hält gleiche Atome Kupferoxyd und Chlor [$CuCl + CuO,ClO$] und entfärbt selbst nach $^1/_4$stündigem Kochen den Indig, GROUVELLE; sie liefert bei der Destillation unterchlorige Säure, BALARD.

G. *Chlorsaures Kupferoxyd.* — Wässrige Chlorsäure löst das Kupferoxyd leicht mit grünblauer Farbe; aus der Auflösung schiefsen grüne Krystalle an, welche säuerlich reagiren, auf glühenden Kohlen eine grüne Flamme geben und an der Luft zerfliefsen. VAUQUELIN.

[Nach WÄCHTER (*Ann. Pharm.* 52, 233) besteht das chlorsaure Kupferoxyd aus $CuO,ClO^5 + 6Aq$ und krystallisirt in zerfliefslichen, in Weingeist löslichen Oktaedern. Zersetzt sich bei 100°, indem einige Gasblasen entweichen und lässt eine grüne Masse, welche bei 260° weiter zersetzt wird und in Wasser unlöslich, aber in Säuren löslich ist. Sie scheint ein basisches chlorsaures Salz zu sein, da ihre Lösung in Salpetersäure mit Silberlösung keinen Niederschlag gibt. W.]

H. *Ueberchlorsaures Kupferoxyd.* — Die Lösung des Kupferoxyds in wässriger Ueberchlorsäure, in der Darre verdunstet, liefert grofse blaue, lackmusröthende, zerfliefsliche Krystalle. Mit der Lösung getränktes Papier verpufft nach dem Trocknen auf glühenden Kohlen mit lebhaftem Sprühen, blauem Lichte und grüner Flamme. Auch in Weingeist löslich. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).

[414] Kupfer und Fluor.

A. *Halb-Fluorkupfer.* — Kupferoxydulhydrat, mit überschüssiger wässriger Flusssäure übergossen, wird augenblicklich zu rothem Halbfluorkupfer, welches auf einem Filter gesammelt, schnell mit Weingeist gewaschen, ausgepresst und getrocknet wird. — Roth; schmilzt in der Hitze und erscheint während des Flusses schwarz, wird aber beim Erkalten wieder scharlachroth. — Im trocknen Zustande luftbeständig; im feuchten wird es an der Luft zuerst zu einem gelben Gemenge von Einfach-Fluorkupfer und Kupferoxydulhydrat [$2Cu^2F + O = 2CuF + Cu^2O$], dann zu grünem Kupferoxyd-Einfach-Fluorkupfer [$2CuF + Cu^2O + O = 2(CuF + CuO)$]. — Weder in Wasser, noch in überschüssiger Flusssäure löslich, dagegen in concentrirter Salzsäure mit schwarzer Farbe, daraus durch Wasser als ein erst weifses, dann rosenroth werdendes Pulver fällbar. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 28).

B. *Einfach-Fluorkupfer und einfach-flusssaures Kupferoxyd.* — Man löst reines oder kohlensaures Kupferoxyd (metallisches Kupfer löst sich nicht merklich) in überschüssiger wässriger Flusssäure und dampft die blaue Lösung ab; im Verhältnisse, als die überschüssige Säure fortgeht, setzen sich kleine, hellblaue Krystalle ab. SCHEELE, GAY-LUSSAC u. THENARD, BERZELIUS. Bei soviel kohlensaurem Kupferoxyd,

dass die Säure gröfstentheils neutralisirt wird, scheidet sich die Verbindung schon während der Digestion ab; bei noch mehr kohlensaurem Kupferoxyd entsteht die basische Verbindung C. BERZELIUS. — Die schwer in kaltem Wasser löslichen Krystalle zerfallen bei der Behandlung mit heifsem Wasser in eine saure Lösung und in die zurückbleibende basische Verbindung C. Die Krystalle lassen beim Erhitzen mit Vitriolöl 116 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd, und entwickeln beim Glühen mit überschüssigem Bleioxyd 26,3 Proc. Wasser. BERZELIUS. — Das Einfachfluorkupfer vereinigt sich mit Fluoralkalimetallen zu schwach gefärbten Verbindungen. BERZELIUS. vgl. UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 34).

Krystallisirt.			BERZELIUS.	Oder:			BERZELIUS.
Cu	32	46,58		CuO	40	58,23	58
F	18,7	27,22		HF	19,7	28,67	
2HO	18	26,20	26,3	HO	9	13,10	
CuF,2HO	68,7	100,00		CuO,HF + Aq	68,7	100,00	

C. *Gewässertes Kupferoxyd-Einfach-Fluorkupfer*, oder *halbflusssaures Kupferoxyd*. — 1. Man digerirt wässrige Flusssäure mit überschüssigem kohlensauren Kupferoxyd. — 2. Man zersetzt B durch kochendes Wasser. — Blassgrünes Pulver, nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

			BERZELIUS.	Oder:		
CuF	50,7	50,85		2CuO	80	80,24
CuO	40	40,12		HF	19,7	19,76
HO	9	9,03	9,3			
CuF,CuO + Aq	99,7	100,00		2CuO,HF	99,7	100,00

[415] D. *Fluorboron-Fluorkupfer*. — CuF,BF^3. — Man fällt das Barytsalz durch Kupfervitriol. Das bis zur Syrupdicke abgedampfte Filtrat gesteht beim Erkalten zu einer hellblauen, an der Luft schnell feucht werdenden, aus Nadeln bestehenden Masse. BERZELIUS.

Kupfer und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Kupfer*. — a. *Mit sehr überschüssigem Kupfer?* — Kupferdraht, in einer Porcellanröhre in einem Strom von Ammoniakgas geglüht, nimmt an Gewicht weder zu noch ab, wird aber sehr spröde und gelb oder gelbweifs. THENARD. Es nimmt dabei um $^1/_{300}$ bis $^1/_{275}$ an absolutem Gewicht zu, und sein spec. Gew. sinkt in ersterem Falle auf 8,866, in letzterem auf 7,792. Das so erhaltene spröde Kupfer entwickelt beim Schmelzen in einer Porcellanretorte kein Gas, aber zwischen ihm und der Retorte zeigt sich eine gelbbraune Substanz. SAVART (*Ann. Chim. Phys.* 37, 326). — Das spec. Gew. des Kupfers sinkt auf 5,5; das Kupfer wird dabei schiefriger und poroser, nimmt ein krystallisches Ansehen an, und färbt sich verschiedenartig, grau, gelb, grünlich, orange, rosenroth oder purpurroth; dennoch hält es nur wenig fremde Stoffe; wahrscheinlich hatte es während der Arbeit viel Stickstoff aufgenommen, der sich aber bald wieder entwickelte, so dass die Kupfertheile in einem grofsen Abstande von einander zurückblieben. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 42, 122). — Wenn man trocknes Ammoniakgas über glühenden Kupferdraht leitet, oder durch Wasser, um das unzersetzt gebliebene Ammoniakgas zu absorbiren, so hält das Gemenge in 100 Maafsen nicht 75 M. Wasserstoffgas auf 25 Stickgas, wie dieses durch Zersetzung des Ammoniakgases entstehen müsste, sondern 86 M. Wasserstoffgas auf 14 Stickgas, also muss ein Theil des Stickstoffs beim Kupfer geblieben sein. PFAFF (*Pogg.* 42, 164). — Leitet man über pulvriges Kupfer (bei möglichst niedriger Temperatur aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirt) trocknes Ammoniakgas bei einer zur Zersetzung desselben eben hinreichenden Hitze, so enthält das

zersetzte Gasgemenge auf 3 Th. Wasserstoff 14,1 Th. Stickstoff (also fehlt kein Stickstoff; im Gegentheil zeigt sich ein Ueberschuss, 0,1 Th. betragend, wohl von beigemengter Luft abzuleiten). Kupfer, in Ammoniakgas längere Zeit in Fluss erhalten, behält seine Eigenschaften. SCHRÖTTER (*Ann. Pharm.* 37, 131). vgl. KASTNER (*Kastn. Arch.* 12, 455).

b. *Etwas stickstoffreicher?* — Verfährt man, wie bei der Bereitung des Stickstoffzinks (III, 31), und hält den Salmiak immer überschüssig, damit sich nicht zugleich rothes metallisches Kupfer absetze, so färbt sich die Flüssigkeit blau, und am negativen Pole wächst Stickstoffkupfer als ein schokoladefarbiges Gerinnsel, welches nach dem Waschen und Trocknen 5,9 spec. Gew. zeigt, und von welchem 10 Gran beim Erhitzen 0,214 Cubikzoll reines Stickgas entwickeln, während rothes metallisches Kupfer bleibt. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 100; auch (*Pogg.* 54, 101).

c. *Sechstel.* — In einer Glasröhre im Leinölbade auf 250° erwärmtes Kupferoxyd (durch Fällen des Kupfervitriols mittelst Kali's in der Siedhitze erhalten) verwandelt sich beim Durchleiten von trocknem Ammoniakgas unter Entwicklung von Wärme und Stickgas und Bildung von Wasser in ein grünes Pulver. Bei zu hoher Temperatur erhält man statt des grünen Pulvers metallisches Kupfer. Durch Glühen des salpetersauren Kupferoxyds erhaltenes Oxyd wird erst bei einer höheren Temperatur in Stickstoffkupfer verwandelt, dem eine gröfsere Menge von unzersetztem Oxyd beigemengt bleibt. Wendet man Kupferoxydhydrat oder kohlensaures [416] Kupferoxyd an, so darf man anfangs nur auf 130° erhitzen, kann jedoch, wenn sich kein Wasser mehr erzeugt, die Hitze bis zum Sieden des Leinöls steigern. Erhitzt man gleich anfangs auf 250°, so steigt die Hitze durch die Wärme, die das Ammoniak erzeugt, bis zu dem Puncte, dass das Stickstoffkupfer mit dem Oxyd unter Entwicklung von Wasser, Stickgas und Stickoxydgas in ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul verwandelt wird. Bildet sich nach 8stündigem Durchleiten des Ammoniakgases kein Wasser mehr, so wird das grüne Pulver durcheinander geschüttelt, wieder 3 Stunden lang mit Ammoniakgas behandelt, wieder durchgeschüttelt, wieder dem Ammoniakgase ausgesetzt, mitunter auch in der Reibschale zerrieben u. s. w. Um 20 Gramm Stickstoffkupfer zu erhalten, ist 120stündiges Durchleiten von Ammoniakgas nöthig. SCHRÖTTER. — Um das so erhaltene grüne Pulver von noch beigemengtem Kupferoxydul zu befreien, digerire man es wiederholt mit einem Gemisch von wässrigem ätzenden und kohlensauren Ammoniak, wasche und trockne; hierbei geht die olivengrüne Farbe des Pulvers in die dunkelgraue über. BERZELIUS (*Jahresber.* 21, 88).

Zartes grünschwarzes (dunkelgraues, BERZELIUS) Pulver. SCHRÖTTER.

			SCHRÖTTER.				
			a		b	c	d
6Cu	192	93,2	90,965		90,965	83,433	92,76
N	14	6,8	7,041		6,516	6,516	7,24
H	.	.	0,111	NH^3	0,636	0,636	
					CuO	9,415	
Cu^6N	206	100,0	98,117		98,117	100,000	100,00

a ist das Mittel aus mehreren Analysen; das Fehlende ist als Sauerstoff zu betrachten, welcher als unzersetztes Kupferoxyd dem Stickstoffkupfer beigemengt blieb. Der Wasserstoff war dem Stickstoffkupfer wahrscheinlich als Ammoniak beigemengt, welches fest anzuhängen scheint; denn wenn man das Stickstoffkupfer längere Zeit einer dem Zersetzungspuncte nahen Hitze aussetzt, und dann kohlensaures Gas darüber leitet, entwickelt es noch Ammoniak. — b ist daher die Analyse a, bei welcher der Wasserstoff als Ammoniak berechnet wurde. SCHRÖTTER. — Wird zugleich das Fehlende (= 1,883) als Sauerstoff angenommen, und als Kupferoxyd berechnet, so ergibt sich die Berechnung c, und wenn

man endlich das Ammoniak und Kupferoxyd als unwesentlich weglässt, so bleibt unter d die procentische Zusammensetzung des reinen Stickstoffkupfers. Gm.

Die Bildung des Stickstoffkupfers erfolgt nach folgender Formel: $6CuO + 2NH^3 = Cu^6N + 6HO + N$. Hiernach müssten 240 Th. (6 At.) Kupferoxyd 206 Th. (1 At.) Stickstoffkupfer, 54 Th. (6 At.) Wasser und 14 Th. (1 At.) Stickgas liefern. Nach dem Mittel von 3 Versuchen wurden von 240 Th. Kupferoxyd 216,65 Th. Stickstoffkupfer, 37,08 Th. Wasser und 12,04 Th. Stickgas erhalten; die Abweichung ist daraus zu erklären, dass ein Theil des Kupferoxyds unzersetzt blieb. Schrötter.

Das Stickstoffkupfer zerfällt an der Luft bei ungefähr 300° unter lebhaftem rothen Erglimmen in Stickgas und metallisches Kupfer. In Sauerstoffgas ist eine niedrigere Temperatur, in kohlensaurem oder Stick-Gas eine höhere als 300° zur Zersetzung nöthig. Ist das Stickstoffkupfer mit Kupferoxyd verunreinigt, so mengt sich dem Stickgas etwas Stickoxydgas bei. Stofs oder Reibung bewirkt keine Zersetzung. Schrötter. Das durch Ammoniak gereinigte zersetzt [417] sich schon bei einer schwächeren Erhitzung, mit einer kleinen Verpuffung, durch die es gröfstentheils aus dem Rohr geschleudert wird. Berzelius. — Das Stickstoffkupfer erhitzt sich stark in Chlorgas unter Bildung von Einfach-Chlorkupfer und Stickgas, und in salzsaurem Gas unter Bildung von Einfach-Chlorkupfer und Salmiak. [Das salzsaure Gas möchte Halbchlorkupfer bilden: $Cu^6N + 4HCl = 3Cu^2Cl + NH^3,HCl$.] Salpetersäure wirkt heftig oxydirend ein. Schwefelsäure entwickelt rasch Stickgas, während metallisches Kupfer bleibt. Eben so wirken andere nicht oxydirende Säuren, um so langsamer, je verdünnter sie sind. Schrötter (*Ann. Pharm.* 37, 136). Verdünnte Säuren bilden Ammoniak und Kupferoxydulsalz. Berzelius.

B. *Salpetrigsaures Kupferoxyd.* — Durch Fällen des salpetrigsauren Bleioxyds mittelst Kupfervitriols und Filtriren erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, zu salpetersaurem Kupferoxyd oxydirt. Berzelius.

C. *Salpetersaures Kupferoxyd.* — a. *Drittel.* — 1. Durch Erhitzen von b bis zu einem gewissen Puncte, und Hinwegnehmen des unzersetzt gebliebenen Salzes b durch Wasser. Proust. — 2. Man versetzt die wässrige Lösung von b mit wenig Alkali, Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd, oder kocht sie mit Kupfer. — Grünes Pulver. — Wird in der Hitze zu schwarzem Oxyd. Entwickelt in Berührung mit einer glühenden Kohle salpetrige Dämpfe; entwickelt beim Uebergiefsen mit Vitriolöl Salpetersäure. Lässt beim Kochen mit Kalilauge schwarzes Oxyd. Proust. Hält die Hitze des schmelzenden Blei's fast ohne Zersetzung aus; entwickelt bei stärkerer Hitze Salpetersäure, Untersalpetersäure, Sauerstoffgas und Wasser. Letzteres lässt sich nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. Graham (*Ann. Pharm.* 29, 13). — Nicht in Wasser, leicht in Säuren löslich.

Berechnung nach Graham.			Berzelius.	Proust.
3CuO	120	65,57	66,0	67
NO^5	54	29,51	18,9	16
HO	9	4,92	15,1	17
$3CuO,NO^5 + Aq$	183	100,00	100,0	100

[Nach Gladstone (*Chem. Soc. Mem.* 3,480) besteht dieses Salz aus $4CuO, NO^5 + 3Aq$. Auch Gerhardt gibt ihm diese Formel. — Dasselbe Resultat erhielt Kühn mit dem durch theilweise Fällung des einfach-sauren Salzes durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag (*N. Br. Arch.* 50, 283). W.]

b. *Einfach.* — Man löst Kupfer, oder das reine, gewässerte oder

kohlensaure Oxyd in Salpetersäure. Das Salz besteht nur in Verbindung mit wenigstens 3 At. Wasser. Behandelt man daher Kupferoxyd mit der concentrirtesten Salpetersäure, und giefst ihren Ueberschuss ab, so bleibt ein grünes Pulver, gröfstentheils drittelsaures Salz, und sich daher nicht in Wasser lösend. Beträgt aber das spec. Gew. der Säure höchstens 1,42, so entsteht blofs einfach-saures Salz. GRAHAM. — Die Lösung des Kupfers in Salpetersäure ist anfangs grün, wohl weil sie salpetrigsaures Kupferoxyd hält, und bläut sich erst bei längerem Stehen. — Aus der blauen Lösung schiefst das Salz in blauen Krystallen an, welche ätzend metallisch schmecken und die Haut zerfressen. Sie sind, bei höherer Temperatur gebildet, säulenförmig [418] und halten 3 At. Wasser, dagegen, in gröfserer Kälte entstanden, tafelförmig, mit 6 At. Wasser. Letztere verwittern im Vacuum über Vitriolöl, bis sie die Hälfte ihres Wassers verloren haben. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 13). Die tafelförmigen Krystalle schmelzen bei 38°, gehen unter Verlust von Wasser und Säure zuerst in a über, und lassen dann 27 Proc. Oxyd. PROUST. Schon bei 65° geht das einfach-saure Salz in drittel-saures über. $3(CuO,NO^5 + 3Aq) = 3(CuO,NO^5 + Aq) + 2(NO^5,4Aq)$. GRAHAM. — Die Krystalle verpuffen schwach auf glühenden Kohlen, stärker mit Phosphor unter dem Hammer. BRUGNATELLI. Ihr Pulver wird durch Stanniol, in welches es gewickelt wird, unter Schmelzung mit einer, bisweilen bis zum Funkensprühen gehenden, Erhitzung zersetzt. HIGGINS (*Crell chem. J.* 1, 171). Mit der Lösung getränktes Papier entzündet sich nach dem Trocknen weit unter der Glühhitze. Zersetzt sich mit salpetersaurem Ammoniak, mit welchem es abgedampft wird, bei einer gewissen Concentration mit heftiger Verpuffung. — Löst sich leicht in Wasser und zerfliefst an der Luft; löst sich auch in ziemlich starker Salpetersäure, wird aber aus seiner concentrirten wässrigen Lösung nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 159) durch Salpetersäure von 1,522 als Krystallpulver gefällt.

Berechnung nach GRAHAM.						PROUST.
Dreifach-gewässert.			Sechsfach-gewässert.			
CuO	40	33,06	CuO	40	27,02	27
NO^5	54	44,63	NO^5	54	36,49	
3HO	27	22,31	6HO	54	36,49	
$CuO,NO^5 + 3Aq$	121	100,00	$+ 6Aq$	148	100,00	

[Wird die Mutterlauge von den Krystallen des chromsauren Kupferoxyds mit Ammoniak in einer trocknen Ammoniakatmosphäre verdunsten gelassen (indem man sie neben Aetzkalk und einem Gemenge von Kalihydrat und Salmiak unter eine Exsiccatorglocke stellt), so erhält man einen Rückstand, welcher aus einem Gemenge von lasurblauen Nadeln und Krystallen von chromsaurem Kupferoxyd mit Ammoniak besteht. In eine Atmosphäre von feuchtem Ammoniak gebracht, zerfliefsen die blauen Krystalle; die von den grünen Krystallen abgegossene Flüssigkeit gibt nun beim Verdunsten in der trocknen Ammoniak-Atmosphäre reines Kupferoxydammoniak in langen lasurblauen, leicht zerbrechlichen und zerfliefslichen Krystallnadeln, die sich an der Luft und im Wasser leicht zersetzen. Beim Erhitzen verglimmen sie unter Zurücklassung von metallischem Kupfer. Werden mehrere Krystalle in einer Platinschale an einem Puncte zum Glühen erhitzt, so setzt sich die Feuererscheinung durch die ganze Menge hindurch fort, indem sich jeder Krystall verlängert und windet und zuletzt

ein dünnes gebogenes Rohr von metallischem Kupfer zurücklässt. MALAGUTI u. SARZEAU (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 438).

			MALAGUTI u. SARZEAU.
CuO	40	36,09	35,77
$2NH^3$	34	31,17	30,55
4HO	36	32,74	33,68
$CuO,2NH^3 + 4 Aq$	110	100,00	100,00 L.]

D. *Kupferoxydul-Ammoniak.* — Man bringt Kupferfeile mit wässrigem Ammoniak und Luft, oder Kupferfeile mit Kupferoxyd-Ammoniak, oder Kupferoxydul oder Kupferoxydulhydrat mit wässrigem Ammoniak in einem verstopften Gefäfse zusammen. — Farblose Flüssigkeit, die sich beim Zutritt der Luft von oben nach unten blau färbt. BERGMAN (*Opusc.* 3, 389), PROUST.

E. *Kupferoxyd-Ammoniak.* — Durch Aussetzen der vorigen Auflösung an die Luft; durch Zusammenbringen der Kupferfeile mit wässrigem Ammoniak und hinlänglicher Luft, oder des Kupferoxyds, oder Kupferoxydhydrats mit wässrigem Ammoniak. Bei Abwesenheit aller Säure, namentlich der Kohlensäure, scheint das Ammoniak nach BERZELIUS kaum etwas trocknes Kupferoxyd lösen zu können; die Lösung erfolgt aber sogleich reichlich bei Zusatz eines Tropfens einer Ammoniaksalzlösung. vgl. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 32). — Dunkellasurblaue Flüssigkeit. Phosphor entfärbt dieselbe durch Bildung von Kupferoxydulammoniak, und schlägt zuletzt das Kupfer metallisch nieder; auch Zink und Kobalt fällen das Kupfer. Eisen reducirt das Kupfer unvollständig; Arsen, Kadmium und Zinn wenig, und Blei zeigt kaum Spuren von Reduction. FISCHER (*Pogg.* 8, 492). Eisen wirkt nicht auf die reine Lösung, schlägt aber aus der mit Salmiak, Kochsalz, Salpeter oder [419] schwefelsaurem Kali versetzten langsam das Kupfer nieder, indem es sich nur an einzelnen Stellen mit Warzen bedeckt, die aus Kupfer und aus Eisenoxydulhydrat bestehen, und sich ausbreiten, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Ein grofser Ueberschuss von Ammoniak hindert diese Fällung, besonders leicht bei der mit Salpeter oder schwefelsaurem Kali versetzten Flüssigkeit. WETZLAR (*Schw.* 50, 101). — Schweflige Säure fällt aus dem Kupferoxydammoniak fast alles Kupfer als rothbraunes Oxydul, welches etwas schweflige Säure [und Ammoniak?] hält. A. VOGEL. Die Flüssigkeit, mit viel Wasser verdünnt, lässt das Kupferoxyd als Hydrat fallen. Auch Kali, von welchem um so mehr erforderlich ist, je mehr das Ammoniak vorherrscht, fällt das Kupferoxyd, wenigstens in einiger Zeit, nach BERZELIUS vollständig als [Kali haltendes?] Hydrat; beim Kochen scheidet sich sogleich schwarzes Oxyd ab.

Gewöhnlich fallen bei Zusatz von nicht überschüssigem Ammoniak zu Kupferoxydsalzen basische Salze nieder, frei von Ammoniak; aber einmal erhielt KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 283) bei der Fällung des salzsauren Kupferoxyds durch Ammoniak einen blauen Niederschlag, dem Kupferoxydhydrat ähnlich, leicht auszuwaschen, ohne dabei Ammoniak zu verlieren. Derselbe veränderte sich nicht bei 149°, aber etwas darüber zersetzte er sich rasch, unter einigem Zischen, in Stickgas, Ammoniak und viel Wasser und in ein rothes Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul. Er zeigte sich frei von Chlor.

			KANE.
$2NH^3$	34	16,35	15,70
3CuO	120	57,69	57,19
6HO	54	25,96	
$2NH^3,3CuO + 6Aq$	208	100,00	

F. *Kohlensaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Man löst Kupferfeile (bei Luftzutritt), schwarzes Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat oder

kohlensaures Kupferoxyd in wässrigem anderthalb- oder zweifach-kohlensauren Ammoniak. — 100 Th. zweifach-kohlensaures Ammoniak, in 1440 Th. Wasser gelöst, nehmen in 24 Stunden vom trocknen Kupferoxyd 2,38, vom Hydrat 17,03 Th. auf. Bischof (*Schw.* 64, 72). — Die Lösung ist etwas blasser lasurblau, als die des Kupferoxyds in ätzendem Ammoniak. Sie entwickelt beim Erhitzen kohlensaures Ammoniak, kommt auf einmal in lebhaftes Aufwallen, und setzt fast alles Kupfer in schmutzig blaugrünen Rinden ab, welche Ammoniak halten, Bucholz (*Beitr.* 1, 92); sie setzt zuerst schmutziggrünes kohlensaures Kupferoxyd, dann braunes Oxyd ab, Bischof. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhält man keine Krystalle, sondern eine grüne Rinde. Bucholz. Kali fällt aus ihr beim Kochen schwarzes Oxyd. H. Rose.

G. *Boron-Stickstoff-Kupfer?* — Verfährt man wie bei der Bereitung des Boronstickstoffkaliums (II, 65), mit Boraxsäure und Cyankupfer, so erhält man ebenfalls eine Masse, welche mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt. Balmain.

[H. *Dimetaphosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Man vermischt die ziemlich concentrirten Lösungen von 2 At. dimetaphosphorsaurem Ammoniak und 1 At. Chlorkupfer. Bei Zusatz von Weingeist erhält man das Salz in verworrenen, nadelförmigen, lebhaft blauen Krystallen. — Enthält gewöhnlich 4 At. Krystallwasser, von denen 2 At. zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur, und vollständig bei 100° fortgehen (a). Zuweilen erhält man es nur mit 2 At. Wasser in luftbeständigen Krystallen (b). Fleitmann (*Pogg.* 78, 345).

	Berechnung.	(a)		Fleitmann	
$2PO^5$	144	58,60			
CuO	39,7	16,17	. .	16,32	
NH^4O	26	10,59	17,91	17,78	24,63
2HO	18	7,32			
2HO	18	7,32	. .	6,85	
$CuO,NH^4O,2aPO^5 + 4Aq$	257,7	100,00			

	Berechnung. (b)	Fleitmann.
$2PO^5$	63,24	
CuO	17,44	17,39
NH^4O / 2HO	19,32	19,56
$CuO,NH^4O,2aPO^5$	100,00	

L.]

H*. *Unterschwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.* — Man übersättigt das ziemlich verdünnte unterschwefelsaure Kupferoxyd mit Ammoniak, bis zum Verschwinden des Niederschlags. [420] Aus dieser Flüssigkeit schiefsen bald lasurblaue, rectanguläre Tafeln an, welche 2 At. Ammoniak, 1 Oxyd und 1 Säure enthalten, ganz luftbeständig sind, und sich, besonders in kaltem Wasser, nur schwierig lösen. Heeren.

I. *Schwefelsaures Kupferoxyd mit Ammoniak.* — Trocknes schwefelsaures Kupferoxyd absorbirt rasch, unter starker Erhitzung und Aufschwellen zu einem lasurblauen Pulver, 53,97 Proc. trocknes Ammoniakgas. Die Verbindung schmilzt bei mäfsigem Glühen, und lässt, unter Entwicklung von viel Ammoniak und Bildung von wenig Wasser und schwefligsaurem Ammoniak, ein braunes Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und metallischem Kupfer. Sie löst sich in Wasser völlig mit dunkel lasurblauer Farbe. H. Rose (*Pogg.* 20, 150).

			H. Rose.
$5NH^3$	85	34,70	35,05
$2CuO$	80	32,65	} 64,95
$2SO^3$	80	32,65	
$5NH^3 + 2(CuO,SO^3)$	245	100,00	100,00

K. *Schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.* — *Cuprum ammoniacale, Kupfersalmiak.* — Durch Uebersättigen des gepulverten oder in wenig Wasser gelösten Kupfervitriols mit Ammoniak bis zur vollständigen Wiederauflösung. — Krystallisirt beim Abdampfen, oder besser, beim behutsamen Bedecken der Flüssigkeit mit Weingeist, oder starken Erkälten in dunkel lasurblauen, durchsichtigen Krystallen, ungefähr nach *Fig.* 65, jedoch sehr lang und dünn. Schüttelt man die ammoniakalische Lösung mit Weingeist, so fällt das Salz als blaues Krystallmehl nieder. — Das Salz ist schnell zwischen Fliefspapier zu trocknen, und in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren.

Krystallisirt.			Berzelius.	Brandes.
$2NH^3$	34	27,64	26,40	21.410
CuO	40	32,52	34,00	33,017
SO^3	40	32,52	32,25	31,753
HO	9	7,32	7,35	13,358
$NH^3,CuO + NH^4O,SO^3$	123	100,00	100,00	99,538

Wird an der Luft unter Verlust von Ammoniak erst hellblau und undurchsichtig, dann zu einem grünen Pulver, welches nach Kühn ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und viertel-schwefelsaurem Kupferoxyd ist. — Verliert bei längerem Erhitzen nicht über 149° 1 At. Ammoniak und 1 Wasser, und wird zu einem apfelgrünen Pulver = NH^3,CuO,SO^3, 78,4 Proc. betragend. Dieses entwickelt bei sehr allmäligem Erhitzen bis auf 205° noch $^1/_2$ At. Ammoniak, so dass $NH^3,2CuO, 2SO^3$ bleibt, und bei allmäligem Erhitzen bis auf 260° verliert es noch das letzte halbe Atom Ammoniak, und lässt 65,1 Proc. einfach-schwefelsaures Kupferoxyd. Bei raschem Erhitzen entwickelt der Kupfersalmiak neben reinem Ammoniak auch schwefelsaures (schwefligsaures, Berzelius), und lässt Kupferoxydul nebst schwefelsaurem Kupferoxyd. [421] Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 265). — Löst sich in $1^1/_2$ Th. kaltem Wasser. Die wässrige Lösung setzt an der Luft viertel-schwefelsaures Kupferoxyd ab; dieses löst sich bei längerem Erwärmen an der Luft zum Theil wieder unter Entwicklung von Ammoniak, so dass die Flüssigkeit neben schwefelsaurem Ammoniak auch einfach-schwefelsaures Kupferoxyd hält. Kühn (*Schw.* 60, 343). Auch bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung mit Wasser fällt viertel-schwefelsaures Kupferoxyd nieder. — Zink fällt aus ihr schnell metallisches Kupfer; Kadmium und Blei fällen es nur langsam und zum geringeren Theil; Arsen zersetzt die Lösung völlig unter Bildung von arsenigsaurem Kupferoxyd; Wismuth, Antimon, Zinn und Eisen sind ohne Wirkung. Fischer (*Pogg.* 8, 492).

L. *Halb-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Bleibt beim allmäligen Erhitzen des Kupfersalmiaks bis auf 149°. — Apfelgrünes Pulver. Dasselbe färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Wasser allmälig blau; beim Befeuchten mit wenig Wasser sogleich unter starker Wärmeentwicklung; trocknet man es hierauf bei 27°, so haben 100 Th. Pulver 27,8 Th. (3 At.) Wasser aufgenommen. Aber über-

schüssiges Wasser zersetzt das Pulver in schwefelsaures Ammoniak, in Kupfersalmiak und niederfallendes viertel-schwefelsaures Kupferoxyd. $5(NH^3,CuO,SO^3) = 3(NH^3,SO^3) + 2NH^3,CuO,SO^3 + 4CuO,SO^3$. KANE.

Trocken.			Gewässert.		
NH^3	17	17,52	NH^3	17	13,70
CuO	40	41,24	CuO	40	32,26
SO^3	40	41,24	SO^3	40	32,26
			3HO	27	21,78
NH^3,CuO,SO^3	97	100,00	+ 3Aq	124	100,00

M. *Zweidrittel-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — $NH^3,2CuO,2SO^3$ oder $NH^3,CuO,SO^3 + CuO,SO^3$. — Bleibt zurück beim gelinden Erhitzen des mit Ammoniakgas gesättigten trocknen schwefelsauren Kupferoxyds, GRAHAM, oder beim allmäligen Erhitzen des Kupfersalmiaks nicht über 205°, KANE.

N. *Einfach-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Durch Vermischen des schwefelsauren Ammoniaks mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Krystallisiren. Auch das Gemisch der concentrirten Lösungen von Salmiak und Kupfervitriol zu gleichen Maafsen setzt bald Krystalle des schwefelsauren Doppelsalzes ab, während das salzsaure gelöst bleibt. A. VOGEL. — Hellblaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle, BERZELIUS; von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks, MITSCHERLICH. vergl. MILLER (*Pogg.* 36, 477). Von 1,757 spec. Gew. KOPP. — Die Krystalle verwittern an trockner warmer Luft, schmelzen beim Erhitzen unter grüner Färbung, und entwickeln Wasser und schwefelsaures Ammoniak. Sie lösen sich in 1½ Th. kochendem Wasser, und schiefsen beim Erkalten gröfstentheils wieder an. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 194).

[422]

Krystallisirt, Berechnung nach BERZELIUS.		
NH^3	17	8,5
CuO	40	20,0
$2SO^3$	80	40,0
7HO	63	31,5
$NH^3,HO,SO^3 + CuO,SO^3 + 6Aq$	200	100,0

O. *Halb-Iodkupfer-Ammoniak.* — 1. 100 Th. Halb-Iodkupfer absorbiren unter Wärmeentwicklung 19,728 Th. Ammoniak, welches sich bei stärkerem Erhitzen wieder völlig entwickelt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 162). — 2. Man schliefst Kupferplatten nebst einem mit Ammoniak stark übersättigten Kupferoxydsalze in eine Flasche ein, schüttelt öfters, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und giefst sie in eine zu verschliefsende Flasche, welche wässriges Iodkalium hält. Das Halb-Iodkupferammoniak scheidet sich hierauf theils in farblosen glänzenden Säulen, theis als weifses Krystallmehl ab. Beide lassen sich nicht ohne Zersetzung trocknen, da sie an der Luft unter Ammoniakentwicklung grün werden. Die farblose Flüssigkeit, aus welcher sich die Verbindung abgesetzt hat, bläut sich an der Luft durch Bildung von Einfach-Iodkupferammoniak. LEVOL (*N. J. Pharm.* 4, 328).

			RAMMELSBERG (1).
$2NH^3$	34	15,18	16,48
Cu^2J	190	84,82	83,52
$2NH^3,Cu^2J$	224	100,00	100,00

P. *Einfach-Iodkupfer-Ammoniak.* — 1. Man löst in erwärmtem Ammoniak schwefelsaures oder essigsaures Kupferoxyd bis zur Sätti-

gung, und fügt hierzu die gesättigte wässrige Lösung des Iodkaliums im Ueberschuss. Sowohl in der Wärme, als in der Kälte fällt die Verbindung als blaues Krystallmehl nieder. Die hiervon decanthirte Flüssigkeit entfärbt sich bei längerem Stehen unter Absatz von Nadeln derselben Verbindung, so wie von krystallisirtem Iodkalium. Das blaue Krystallmehl, in warmem Ammoniak gelöst, liefert beim Erkalten schönere Krystalle, welche nach dem Abtröpfeln zwischen Papier getrocknet, und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 15, 445; auch *N. Tr.* 21, 2, 253). — 2. Wässriges Ammoniak löst im verschlossenen Gefäfse nicht merklich dss Halb-Iodkupfer; aber bei Luftzutritt färbt es sich von oben nach unten blau, und löst dann beim Kochen Alles mit dunkelblauer Farbe. Das Halb-Iodkupfer zerfällt durch den Sauerstoff der Luft in Einfach-Iodkupfer und Kupferoxyd. $Cu^2J + O = CuJ + CuO$. Nur wenn das Ammoniak sehr concentrirt ist, und zu früh erhitzt wird, ehe es die zur Lösung des Kupferoxyds nöthige Menge Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hatte, scheidet sich beim Erhitzen braunes Kupferoxyd ab. Beim Erkalten der blauen Flüssigkeit bilden sich zuerst einige farblose Krystalle von Halb-Iodkupferammoniak, hierauf die dunkelblauen des Einfach-Iodkupferammoniaks, welche bei Weingeistzusatz zunehmen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 162). — Dunkelblaue Tetraeder, BERTHEMOT; Säulen, RAMMELSBERG.

[423]

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
$2NH^3$	34	16,92	16,61
Cu	32	15,92	17,27
J	126	62,68	59,50
HO	9	4,48	6,62
$2NH^3,CuJ + Aq$	201	100,00	100,00

Weil die Verbindung nicht recht getrocknet werden konnte, gab ihre Analyse zu viel Wasser. RAMMELSBERG. — Lässt sich auch betrachten als $NH^3,CuO + NH^3,HJ$.

Entwickelt beim Erhitzen unter schwärzlicher Färbung Ammoniak, hierauf Ioddampf, und lässt ein weifsliches Pulver von Halb-Iodkupfer. BERTHEMOT. Entwickelt zuerst unter grüner Färbung Ammoniak und Wasser, hierauf Hydriodammoniak, und lässt einen Rückstand, welcher bei stärkerem Erhitzen fulminirt und zu braunrothem Halb-Iodkupfer schmilzt. RAMMELSBERG. Zersetzt sich schnell an der Luft, unter Verlust von Ammoniak und braunschwarzer (grüner. RAMMELSBERG) Färbung. BERTHEMOT. — Wasser scheidet aus den Krystallen grüne Flocken der unten zu beschreibenden Verbindung aus, und bildet eine blaue Lösung, welche einen Theil der blauen Verbindung in unzersetztem Zustande enthält. Dieselbe wird durch mehr Wasser getrübt, und gibt mit Salpetersäure unter Freiwerden von Iod einen Niederschlag von Halb-Iodkupfer. RAMMELSBERG. Kaltes Wasser löst wenig, mit blauer Farbe, und entfärbt sich allmälig unter Verlust seines Geruchs nach Ammoniak und Abscheidung eines grünen Pulvers. Kochendes Wasser erzeugt sogleich das grüne Pulver. Säuren fällen aus der blauen Lösung Halb-Iodkupfer, während Iod gelöst bleibt. Kalter Weingeist oder Aether wirkt nicht ein; kochender färbt sich braun und färbt den Rückstand allmälig grün. BERTHEMOT.

Die grünen Flocken entwickeln beim Erhitzen viel Wasser und wenig Ammoniak, liefern dann ein Sublimat von Hydriodammoniak, und lassen einen braunrothen Rückstand, welcher Halb-Iodkupfer hält. RAMMELSBERG.

Q. *Iodsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.* — Die gesättigte Lösung des iodsauren Kupferoxyds in heifsem Ammoniak gibt beim Erkalten lasurblaue Säulen; aus der Mutterlauge fällt Weingeist noch mehr Doppelsalz als Krystallmehl. — Dasselbe entwickelt in der Hitze Ammoniak, Iod, Sauerstoffgas und Wasser. Mit Wasser gibt es eine blaue Flüssigkeit unter Abscheidung eines hellblauen Pulvers, welches auch nach langem Waschen noch ziemlich viel Iodsäure hält. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 569).

R. *Halb-Bromkupfer-Ammoniak.* — Die Lösung des Halb-Bromkupfers in Ammoniak liefert Krystalle. BERTHEMOT.

S. *Einfach-Bromkupfer-Ammoniak.* — a. $5NH^3,2CuBr$. — Trocknes Einfach-Bromkupfer schwillt in Ammoniakgas unter Wärmeentwicklung zu einem voluminosen blauen Pulver an. — Dasselbe entwickelt beim Erhitzen Ammoniak neben [424] etwas Hydrobromammoniak, und lässt ein Gemenge von Einfach-Bromkupfer und Kupferoxyd. Es löst sich in wenig Wasser völlig mit sattblauer Farbe; aber die Lösung trübt sich beim Verdünnen und setzt Kupferoxydhydrat ab, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird. RAMMELSBERG.

b. $3NH^3,2CuBr$. — Aus der mit Ammoniak übersättigten concentrirten Lösung des Einfach-Bromkupfers fällt Weingeist kleine dunkelgrüne Krystalle. Dieselben verhalten sich in der Hitze und gegen Wasser wie a. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 246).

a			RAMMELSBERG.	b				RAMMELSBERG.
$5NH^3$	85	27,79	28,98	$3NH^3$	51	18,77		19,98
$2CuBr$	220,8	72,21	71,02	$2CuBr$	220,8	81,23	Cu	23,55
$5NH^3,2CuBr$	305,8	100,00	100,00	$3NH^3,2CuBr$	271,8	100,00		

T. *Bromsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.* — Fällt aus der Lösung des bromsauren Kupferoxyds in wässrigem Ammoniak bei Weingeistzusatz in dunkelblauen Nadeln und als Krystallpulver nieder. Zersetzt sich beim Erhitzen unter feurigem Verzischen in Stickgas, Brom, Ammoniak und Wasser, wodurch das meiste Kupferoxyd und Bromkupfer mit fortgerissen wird. Wird an der Luft grün. Löst sich in wenig Wasser völlig zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher mehr Wasser einen blaugrünen Körper fällt, der sich nach einigem Waschen als reines Kupferoxydhydrat verhält; im Wasser bleibt Ammoniak und bromsaures Ammoniak gelöst. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 92).

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.		
$2NH^3$	34	17,67	16,66	bis	17,35
CuO	40	20,79	22,84	„	22,07
BrO^5	118,4	61,54			
$NH^3,CuO + NH^3,BrO^5$	192,4	100,00			

U. *Halb-Chlorkupfer-Ammoniak.* — Das Halb-Chlorkupfer bildet mit wässrigem Ammoniak eine farblose Lösung. — Einfach-Schwefelphosphor gibt damit einen rothbraunen Niederschlag, BERZELIUS, und Kali fällt daraus Oxydulhydrat, wenn das Ammoniak nicht zu sehr vorwaltet, H. ROSE.

V. *Halb-Chlorkupfersalmiak* oder *Halb-Chlorkupferammonium.* — 1. Die Lösung des Halb-Chlorkupfers in concentrirter Salzsäure, mit kleinen Mengen von Ammoniak gemischt, setzt durchsichtige Kry-

stalle ab, welche Würfel zu sein scheinen. Gm. — 2. Auf galvanischem Wege (I, 363 u. 364) erhält man theils anfangs wasserhelle, dann amethystroth werdende Oktaeder, theils 6seitige Säulen, theils erst farblose, dann gelbe Krystalle von einer abweichenden Form, aus welchen Wasser den Salmiak auszieht. Eine ähnliche Verbindung erhält man auch, wenn man Kupfer unter Salmiaklösung der Luft darbietet. Becquerel.

W. *Einfach-Chlorkupfer-Ammoniak.* — a. *Mit 3 At. Ammoniak.* — $3NH^3,CuCl$. — Das Einfach-Chlorkupfer absorbirt [425] das Ammoniakgas rasch, und schwillt zu einem blauen Pulver auf. Faraday. Die Absorption erfolgt anfangs sehr rasch, dann immer langsamer, und beträgt zuletzt 73,7 Proc. Ammoniak. H. Rose (*Pogg.* 20, 155). — Die Verbindung entwickelt beim Erhitzen unter Schmelzung wieder ihr Ammoniak. Faraday. Sie wird in der Hitze erst grün, entwickelt Ammoniak, schmilzt dann unter Sublimation von Salmiak, und lässt Halb-Chlorkupfer. H. Rose. Sie verliert bei 149° nur 2 At. Ammoniak, so dass $NH^3,CuCl$ bleibt. Kane. An der Luft wird sie unter Ammoniakverlust grün. H. Rose. Sie löst sich in Wasser völlig, mit blauer Farbe. Faraday, H. Rose.

			H. Rose.
$3NH^3$	51	43,07	42,43
CuCl	67,4	56,93	57,57
$3NH^3,CuCl$	118,4	100,00	100,00

Aus der blauen Lösung des Einfach-Chlorkupfers in überschüssigem wässrigen Ammoniak reducirt Kadmium das Kupfer völlig, fällt jedoch auch etwas basisches Kupfersalz; Eisen reducirt bloſs einen Theil des Kupfers; Blei wenig; Antimon, Wismuth und Zinn gar nichts. Fischer. — Einfach-Schwefelphosphor gibt mit der Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag. Berzelius.

b. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,CuCl + HO$ oder $NH^3,CuO + NH^3,HCl$. — Leitet man durch die in der Hitze gesättigte wässrige Lösung des Einfach-Chlorkupfers Ammoniakgas, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, wobei sie wegen der Absorption des Gases fast kochend bleibt, so liefert sie beim Erkalten dunkelblaue kleine Oktaeder und, mit 4 Flächen zugespitzte, quadratische Säulen. Man trocknet sie an einem Orte, der keine saure Dünste hält, bei gewöhnlicher Temperatur schnell zwischen Flieſspapier; dennoch werden sie auf der Oberfläche leicht grün durch Verlust von Ammoniak. — Nicht über 149° erhitzt, verlieren die Krystalle alles Wasser und die Hälfte des Ammoniaks, so dass 76,3 Proc. der folgenden Verbindung $NH^3,CuCl$ bleiben, welche sich bei stärkerem Erhitzen weiter zersetzt. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 273).

	Krystallisirt.		Kane.
$2NH^3$	34	30,80	28,83
Cu	32	28,98	28,73
Cl	35,4	32,06	32,19
HO	9	8,16	
$2NH^3,CuCl + Aq$	110,4	100,00	

c. *Mit 1 At. Ammoniak.* — $NH^3,CuCl$. — 1. Bleibt beim Erhitzen von a oder b auf 149°. Kane. — 2. Man sättigt in der Wärme Chlorkupfer mit Ammoniakgas. Graham. — Grünes Pulver. — Es entwickelt bei stärkerem Erhitzen Stickgas, Ammoniak und Salmiak, und lässt Halb-Chlorkupfer. $6(NH^3,CuCl) = 3Cu^2Cl + 3(NH^3,HCl) + 2NH^3 + N$.

Es zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in Salmiak und Verbindung b, welche sich lösen, und in blaugrünes Kupferoxyd-Einfach-Chlorkupfer, $CuCl,4CuO$ (III, 414, c). $6(NH^3,CuCl) + 4HO = 4(NH^3,HCl) + 2NH^3,CuCl + CuCl,4CuO$. KANE.

[426]

NH^3	17	20,14
CuCl	67,4	79,86
NH^3,CuCl	84,4	100,00

Die trockne Verbindung $CuCl,2CuO$ absorbirt unter schwacher Wärmeentwicklung und Beibehaltung ihrer braunen Farbe 10,4 bis 11,1 Proc. Ammoniak und verwandelt sich hierdurch in $NH^3 + CuCl,2CuO$. KANE.

X. *Einfach-Chlorkupfersalmiak* oder *Einfach-Chlorkupferammonium.* — 1. Man bringt eine concentrirte wässrige Lösung von gleichen Atomen Salmiak und Einfach-Chlorkupfer durch Erkälten zum Krystallisiren. 53,4 Th. Salmiak auf 67,4 Th. trocknes Chlorkupfer oder 85,4 Th. krystallisirtes salzsaures Kupferoxyd. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 449), GRAHAM (*Ann. Pharm* 29, 32). — 2. Gleiche Maafse der gesättigten Lösungen von Kupfervitriol und Salmiak lassen beim Abdampfen und Erkälten zuerst das schwefelsaure Doppelsalz anschiefsen, hierauf das salzsaure. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 194). — 3. Man übersättigt salzsaures Kupferoxyd mit Ammoniak, dampft das Filtrat ab, und kühlt langsam zum Krystallisiren ab. CAP u. O. HENRY (*J. Pharm.* 23, 617; auch *J. pr. Chem.* 13, 184). Die Lösung färbt sich beim Abdampfen unter Absatz bläulicher Flocken blaugrün. KANE. Indem durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak verjagt wird, scheint sich in der Lösung der Einfach-Chlorkupfer-Salmiak neben Kupferoxyd-Ammoniak zu bilden, welches letztere beim Erhitzen gröfstentheils in verdampfendes Ammoniak und niederfallendes basisches Salz zerfällt. $2CuCl + 2NH^3 + HO = (NH^3,HCl,CuCl) + NH^3,CuO$. — Das trockne, gewässerte oder kohlensaure Kupferoxyd löst sich leicht, mit blauer Farbe in wässrigem Salmiak, BRETT, und entwickelt beim Kochen Ammoniak, L. THOMPSON; hierbei möchte sich dieselbe Verbindung bilden.

Quadratische Oktaeder. MITSCHERLICH. Blaue, bisweilen grünblaue Oktaeder von hellblauem Pulver, und widrigem Kupfergeschmack. CAP u. HENRY. Zeisiggrüne, luftbeständige Krystalle. A. VOGEL.

	Krystallisirt.		CAP u. HENRY.
NH^3	17	12,25	14,46
Cu	32	23,05	25,03
Cl	35,4	25,50	27,57
HCl	36,4	26,23	26,34
2HO	18	12,97	6,60
NH^3,HCl + CuCl + 2Aq	138,8	100,00	100,00

Die Berechnung ist nach der übereinstimmenden Angabe von GRAHAM und MITSCHERLICH gemacht; die Analyse von CAP u. HENRY entspricht mehr der Formel: NH^3,HCl + CuCl + Aq.

Das Salz hält seine 2 At. Wasser fest zurück, und lässt sich daher nicht ohne Verflüchtigung von Salmiak völlig austrocknen. GRAHAM. Beim Erwärmen wird es unter Verlust von Wasser grünlich, beim Befeuchten wieder blau. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, entwickelt saure Dämpfe mit Salmiak und etwas Chlorkupfer, und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen Masse. CAP u. HENRY. Es löst sich schwieriger in Wasser, als salzsaures Kupferoxyd. GRAHAM. Es löst sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung und Ausscheidung eines grünen Pulvers, während die Lösung [427] sauer und grünlich ist. In Wein-

geist, besonders heifsem, löst es sich völlig, ohne Zersetzung. CAP u. HENRY. — Das wässrige Gemisch von salzsaurem Kupferoxyd und Salmiak ist grün, und wird bei jedesmaligem Erhitzen gelb, so wie auch die damit auf Papier gemachten Schriftzüge.

Y. *Salpetersaures und Kupferoxyd-Ammoniak.* — 1. Man übersättigt salpetersaures Kupferoxyd mit Ammoniak. NEWMANN. — 2. Man leitet durch die heifs gesättigte und noch heifse wässrige Lösung des salpetersauren Kupferoxyds Ammoniakgas, bis zur Wiederauflösung des Niederschlags, und lässt zum Krystallisiren erkalten. — KANE. — 3. Man stellt unter eine Glocke eine Schale mit wässrigem Ammoniak und eine mit concentrirtem salpetersauren Kupferoxyd; in letzterer bildet sich das Krystallpulver, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in deutlichen Krystallen zu erhalten. BERZELIUS. — Blaue Krystalle, NEWMANN; durcheinander gewachsene Nadeln, KANE. — Entwickelt beim Erhitzen Spuren von Ammoniak, aber, wenn es gut getrocknet ist, kein Wasser; die Masse zeigt kleine Puncte von schwarzem Kupferoxyd, kommt in Fluss, und verzischt bei stärkerem Erhitzen heftig, eine Wolke von gasigen Materien bildend, während Kupferoxyd bleibt. KANE. Auch nach BERZELIUS zeigt das Salz zischende, aber nicht knallende Verpuffung; nach NEWMANN liefert es nach dem Auflösen in Weingeist und Abdampfen zur Trockne einen Rückstand, welcher beim Erhitzen wie Knallgold verpufft. — Es löst sich leicht in Wasser; wenig Säure fällt daraus drittel-salpetersaures Kupferoxyd.

	Krystallisirt.		KANE.
NH^3	34	26,56	25,23
CuO	40	31,25	31,03
NO^5	54	42,19	
	128	100,00	

$NH^3,CuO + NH^3,NO^5$, oder nach KANE $Cu,NH^2 + NH^3,HO,NO^5$, d. h. Verbindung des salpetersauren Ammoniaks mit Amidkupfer.

[Z. *Stickstoffphosphorsaures Kupferoxyd.* — Wird schwefelsaures Kupferoxyd zu einer schwach angesäuerten Lösung von Chlorphosphorstickstoff in Ammoniak und Weingeist gesetzt, und das Ganze gekocht, so scheidet sich ein blassblaues flockiges Kupfersalz aus. Dieses schwillt beim Erhitzen auf, wird schwarz und darauf heller, und es entweicht Ammoniak, Wasser und das schon (III, 237) bei der Zersetzung des Eisenoxydsalzes erwähnte weifse Sublimat. Wird durch kalte Kalilauge vollständig zersetzt.

			GLADSTONE.
3CuO	120	42,41	42,42
2P	64	22,62	
N	14	4,94	4,72
2H	5	1,76	1,94
10O	80	28,27	
$3CuO,P^2NO^5 + 5Aq$	283	100,00	

GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J.* 3, 147). W.]

Kupfer und Kalium.

A. *Kupfer-Kalium.* — Durch Glühen des Weinsteins mit Kupfer erhält man nach SERULLAS kein Kupferkalium. Nach KARSTEN nimmt das Kupfer hier-

bei höchstens 0,13 Proc. Kalium auf, und wird dadurch in der Hitze etwas weniger ductil.

B. *Kupferoxydul-Kali.* — a. Kalihydrat, in einem Kupfertiegel bei abgehaltener Luft geschmolzen, bildet eine rothe Masse, aus welcher Wasser das meiste Oxydul als ziegelrothes Pulver abscheidet; doch geht ein wenig in die Kalilösung über. — b. Beim Kochen von trocknem oder gewässertem Kupferoxydul mit überschüssiger Kalilauge löst sich ein wenig. Die farblose Flüssigkeit bräunt sich mit Hydrothion und setzt Schwefelkupfer ab. CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 217).

[428] C. *Kupferoxyd-Kali.* — a. Kalihydrat schmilzt mit Kupferoxyd zu einer grünen durchsichtigen Flüssigkeit zusammen; Wasser entzieht dieser Masse das Kali, und lässt das Kupferoxyd ungelöst. BERZELIUS. 1 Th. Kupferoxyd löst sich bei anfangendem Rothglühen völlig in 4 bis 6 Th. reinem Kalihydrat (*Potasse à l'alcool).* Beim Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser entwickelt sich Sauerstoffgas, weil sich Kalium-Hyperoxyd erzeugt hatte, und es bleiben Flocken und Krystalle von kalifreiem Kupferoxyd ungelöst. Die Krystalle entstehen beim Erstarren der Masse, denn man erkennt sie schon vor der Einwirkung des Wassers; sie haben sich beim Erstarren aus ihrer Lösung im Kaliumhyperoxyd (oder vielmehr aus ihrer Lösung im Kalihydrat, BERZELIUS) ausgeschieden; die Flocken sind derjenige Theil des Kupferoxyds, welcher auch beim Erstarren mit dem Kalihydrat verbunden blieb. Bei Anwendung von gewöhnlichem, kalkhaltenden, Kalihydrat erhält man kaum Spuren von Krystallen. Bei längerem Glühen des Kupferoxyds mit Kalihydrat verwandelt es sich in Oxydul, und man erhält dieses bei der Behandlung mit Wasser in kleineren rothen Krystallen. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 122; auch *Schw.* 66, 401). — Man erhält Kupferoxyd-Kali beim Schmelzen von Kalihydrat im Kupfertiegel, oder von Kalihydrat mit Kupferoxydul im Silbertiegel, wenn Luft hinzutritt. Die Verbindung ist dunkelblau, auf der Oberfläche etwas grün. Je länger man schmelzt, desto mehr Oxyd löst sich auf; doch kommen auf 1 Th. gelöstes Oxyd 173 bis 200 Th. Kalihydrat. Beim Auflösen der Masse in Wasser scheidet sich nicht alles Oxyd ab; ein Theil geht in die Lösung mit bläulicher Färbung über. CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 217).

b. Concentrirte Kalilauge, im Ueberschuss mit Kupferoxydhydrat, oder irgend einem Kupfersalze zusammengebracht, löst etwas Kupferoxyd. Die blaue Lösung setzt bei längerem Erhitzen schwarzes Oxyd ab, und bei Wasserzusatz blaues Hydrat. PROUST (*A. Gehl.* 6, 551). — Vgl. ROLOFF (*A. Gehl.* 6, 440). — Man erhält die blaue Lösung sowohl durch Behandeln der geschmolzenen Verbindung a mit Wasser, als beim Eintröpfeln einer verdünnten Kupferlösung in stark überschüssige kalte Kalilauge, welche den anfangs gebildeten Niederschlag wieder löst. (Sind die Flüssigkeiten heifs, so scheidet sich braunes Oxyd ab.) Hierbei kommen auf 1 Th. gelöstes Kupferoxyd 385 Th. Kalihydrat. Die einmal erhaltene Lösung wird weder durch Kochen, noch durch Wasser getrübt (gegen PROUST), im Gegentheil wird sie durch Kochen klarer, und sogar geglühtes Oxyd löst sich bei längerem Kochen in Kalilauge, um so leichter, je concentrirter sie ist. CHODNEW. — BERZELIUS vermuthet, dass Gegenwart organischer Materien der angewandten Kalilauge das Vermögen ertheilt habe, Kupferoxyd zu lösen.

c. Kali fällt aus wässrigem Kupferoxyd-Ammoniak oder kohlensaurem Kupferoxyd-Ammoniak hellblaue Flocken von Kali-haltendem Oxydhydrat, dem durch warmes Wasser alles Kali entzogen wird. BERZELIUS. — GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 356) gibt an, das aus Kupfersalzen durch überschüssiges Kali gefällte Hydrat halte Kali so innig gebunden, dass es durch Wasser nicht entzogen werde, und sogar in das trockne Oxyd übergehe, welches beim Kochen des Hydrats mit Wasser entsteht; aber durch Abdampfen und Glühen mit Salpetersäure lasse sich das Kali entdecken.

Nach einer frühern Angabe von BERZELIUS (*Schw.* 30, 16—19) treibt überschüssiges Kupferoxyd aus kohlensaurem Kali beim Glühen $^1/_4$ der Kohlen-

säure aus, so dass $KO,CuO + 3KO,CO^2$ entsteht; Wasser nimmt hierauf das 1 At. Kali und die 3 At. kohlensaures Kali auf, und lässt Kupferoxyd. — Nach Fellenberg (*Pogg.* 44, 447) entwickelt [429] kohlensaures Kali beim Glühen mit Kupferoxyd keine Spur Kohlensäure. — Berzelius (*Jahresber.* 19, 247) fand dasselbe, und er erklärt die früher von ihm beobachtete Entwicklung von Kohlensäure aus dem Umstande, dass er damals eine Porcellanretorte anwandte, deren Kieselerde aus dem kohlensauren Kali Kohlensäure austrieb. — Neuerdings versichert Chodnew (*J. pr. Chem.* 28, 217), dass allerdings Kohlensäure entwickelt wird, wenn man nur stark genug glüht; und auch nach Dumas u. Piria (*J. pr. Chem.* 27, 332) wird aus 4 At. kohlensaurem Kali (ganz der früheren Angabe von Berzelius entsprechend, nach welcher keineswegs, wie Dumas u. Piria annehmen, die Hälfte der Kohlensäure entwickelt werden sollte) 1 At. Kohlensäure ausgetrieben. Der Gegenstand erheischt daher eine nochmalige Prüfung.

D. *Kohlensaures Kupferoxyd-Kali.* — Wässriges kohlensaures Kali löst kohlensaures Kupferoxyd mit blassblauer Farbe, Hausmann (*Scher. J.* 4, 579); aus der Lösung in doppelt-kohlensaurem Kali krystallisiren nach Döbereiner (*Schw.* 9, 9) Oktaeder. Eisen reducirt aus dieser Lösung nur dann Kupfer, wenn Salmiak, Kochsalz, Salpeter oder schwefelsaures Kali zugefügt wird. Wetzlar (*Schw.* 50, 103). [Beim Vermischen der Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefelsaurem Kupferoxyd und einfach-kohlensaurem Kali entsteht ein voluminoser blauer Niederschlag, welcher 5 Proc. Kali hält. Rose (*Pogg.* 84, 474).

Beim vorsichtigen Vermischen einer gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht eine tief blaue Lösung, die nach einigen Stunden eine seidenglänzende krystallische Masse absetzt. Deville.

	Berechnung.	Deville.	
KO	10,6	10,8	10,8
5CuO	44,5	44,2	44,6
$5CO^2$	24,7	25,6	25,0
10HO	20,2	19,4	19,6
$KO,CO^2 + 5CuO,4CO^2 + 10Aq$	100,0	100,0	100,0

Der durch Mischen einer etwas angesäuerten Lösung von Kupferoxydsalzen mit käuflichem natronhaltigen kohlensauren Kali gebildete Niederschlag verwandelt sich nach einiger Zeit theilweise in prächtige Krystalle, die aus dem Natrondoppelsalz bestehen und keine Spur Kali enthalten. Deville (*N. Ann. Chim. Phys.* 33, 102). L.]

E. *Schwefel-Kupferkalium.* — a. 5 Th. geglühter Kupfervitriol, mit 5 schwefelsaurem Kali im Kohlentiegel weifsgeglüht, liefern 5,6 Th. Schwefelmetall. Dieses ist aufgebläht, schwarz, schwach metallglänzend, schmeckt ätzend und schweflig, wittert an der Luft aus und theilt dem Wasser das Schwefelkalium mit, während das Schwefelkupfer als ein schwarzes Pulver bleibt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 294). — b. 1 Th. Schwefelleber, mit 6 Th. Kupferfeile geglüht, liefert eine schwarze, halbgeschmolzene Masse, aus welcher Wasser blofs schwefelsaures Kali zieht. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 6, 25). — c. Ein Kupferkessel, in welchem man Kalilauge mit Schwefel kocht, wird schnell zerfressen (*Taschenb.* 1781, 28). — d. Auf galvanischem Wege (I, 364) erhielt Becquerel seidenglänzende Nadeln von [gewässertem?] Schwefelkupferkalium.

Das Einfach-Schwefelkupfer ist in wässrigem kohlensauren Kali löslich. Berzelius.

F. *Unterschwefligsaures Kupferoxydul-Kali.* — a. *Mit 1 At. Kalisalz.* — Wässriges unterschwefligsaures Kali gibt mit schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd ein grünes Gemisch, aus welchem

sich das Doppelsalz nach einiger Zeit als gelbes Krystallmehl absetzt. RAMMELSBERG. Bei der hierbei stattfindenden Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul entsteht keine Schwefelsäure, sondern wahrscheinlich Tiefschwefelsäure. FORDOS u. GÉLIS (*N. J. Pharm.* 4, 338). [Vielleicht nach folgender Formel: $4(KO,S^2O^2) + 2(CuO,SO^3) = 2(KO,SO^3 + KO,Cu^2O,2S^2O^2) + KO,S^4O^5$.] Vgl. dagegen LENZ beim unterschwefligsauren Kupferoxyd-Natron (III, 433). — Das Salz bräunt sich bald beim Trocknen an der Luft. Es schwärzt sich beim Erhitzen, worauf Wasser schwefelsaures Kali, frei von Schwefelkalium, auszieht. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in schwarzes Schwefelkupfer; das Wasser hält schweflige und Schwefel-Säure, keine unterschweflige [$KO,Cu^2O,2S^2O^2 = 2CuS + KO,SO^3 + SO^2$]. Es zerfällt mit erhitztem Kali in gelbes Oxydulhydrat und unteschwefligsaures Kali. Es löst sich schwer in Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 321).

[430]

		Krystallisirt.	RAMMELSBERG.
KO	47,2	20,24	17,86
Cu^2O	72	30,87	31,40
$2S^2O^2$	96	41,17	42,07
$2HO$	18	7,72	8,67
$KO,S^2O^2 + Cu^2O,S^2O^2 + 2Aq$	233,2	100,00	100,00

b. *Mit 3 At. Kalisalz.* — Fällt aus der gesättigten Lösung des Salzes a in wässrigem unterschwefligsauren Kali bei Weingeistzusatz als ein schweres Oel nieder, welches bald zu einer weifsen Masse erstarrt. Löst sich leichter in Wasser, als a; die Lösung bleibt beim Kochen unzersetzt, aber Salzsäure entwickelt schweflige Säure und fällt Schwefel und dann Schwefelkupfer. Salzsaurer Baryt fällt aus der Lösung weifse Flocken des Barytdoppelsalzes, in Salzsäure löslich. Ueberschüssiges Ammoniak bildet eine farblose, sich an der Luft bläuende Flüssigkeit. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
$3KO$	141,6	32,73	31,24
Cu^2O	72	16,64	15,41
$4S^2O^2$	192	44,39	46,10
$3HO$	27	6,24	7,25
$3(KO,S^2O^2) + Cu^2O,S^2O^2 + 3Aq$	432,6	100,00	100,00

G. *Schwefligsaures Kupferoxydul-Kali.* — Die nicht zu verdünnten Auflösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Kali, in der Kälte vermischt, geben einen gelben Niederschlag. Enthält 85,2 schwefligsaures Kupferoxydul auf 14,8 schwefligsaures Kali, welches letztere durch kochendes Wasser entzogen wird. In Wasser unlöslich. CHEVREUL (*Ann. Chim* 83, 414).

H. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali.* — Man löst reines oder kohlensaures Kupferoxyd in wässrigem doppelt-schwefelsauren Kali, oder mischt einfach-schwefelsaures Kali mit einfach-schwefelsaurem Kupferoxyd, und lässt krystallisiren. F. C. VOGEL (*Schw.* 7, 40). Durch Erhitzen der Krystalle erhält man das trockne Salz als grüne zerreibliche Masse, welche in der Glühhitze unter Verlust von etwas Säure schmilzt. F. C. VOGEL. Nach dem Schmelzen abgekühlt, erstarrt es zu einer blauen Masse, welche bald unter Knistern und Bildung von Rissen zu Schuppen oder Pulver zerfällt. GRAHAM (*Phil. Ma. J.* 4, 418); BÖTTGER (*Pogg.* 50, 43).

Aus der wässrigen Lösung schiefst das Salz in Verbindung mit 6 At. Krystallwasser an, in blassblauen Krystallen, mit denen des schwefelsauren Bittererdeammoniaks isomorph, MITSCHERLICH, und von 2,137 spec. Gew. KOPP. *Fig.* 84; i : u' oder u = 104° 30'; i : a = 154° 20'; i : f = 116° 20'; u' : u = 107° 35'; u : t = 126° 12'. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 118). — Die Krystalle verlieren bei 100° an der Luft 11,27 Proc. (2 At.) Wasser. GRAHAM. Sie lösen sich leicht in Wasser. F. C. VOGEL.

[431]

	Trocken.			Krystallisirt.		F. C. VOGEL.	GRAHAM.
KO	47,2	28,23	KO	47,2	21,34	21,42	75,61
CuO	40	23,92	CuO	40	18,08	18,00	
$2SO^3$	80	47,85	$2SO^3$	80	36,16	36,08	
			6HO	54	24,42	24,50	24,39
$KO,SO^3 + CuO,SO^3$	167,2	100,00	+6Aq	221,2	100,00	100,00	100,00

Beim Kochen setzt die wässrige Lösung ein hellgrünes Krystallpulver von *basischem Doppelsalz* ab, so dass die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen und Erkälten zwar noch Krystalle des einfach-sauren Salzes liefert, aber zuletzt eine Mutterlauge gibt, welche zweifach-schwefelsaures Kali hält. Das basische Krystallpulver ist nach einer Analyse = $KO,4CuO,4SO^3,4Aq$, doch gaben andere Proben desselben bei der Analyse abweichende Mengen, so dass es als veränderliches Gemenge von 2 basischen Salzen zu betrachten ist. Bei längerem Auskochen mit Wasser lässt es basisch-schwefelsaures Kupferoxyd, während das schwefelsaure Kali nebst wenig Kupferoxyd ans Wasser tritt. BRUNNER (*Pogg.* 15, 476; 32, 221). Auch GRAHAM erhielt beim Kochen der Lösung das basische Salz, und fand, dass es sich beim Waschen zersetzte.

I. *Selensaures Kupferoxyd-Kali.* — Verhält sich dem schwefelsauren Kupferoxyd-Kali ähnlich. MITSCHERLICH.

K. *Halb-Iodkupferkalium.* — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege (I, 364) in weifsen Nadeln erhalten.

L. *Halb-Chlorkupferkalium.* — Man kocht wenig Wasser über Halb-Chlorkupfer, fügt dazu so lange Chlorkalium, bis sich alles Halb-Chlorkupfer gelöst hat, und kühlt im verschlossenen Gefäfse zum Krystallisiren ab. — Wasserfreie regelmäfsige Oktaeder = $2KCl,Cu^2Cl$. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 73, 384). — BECQUEREL erhielt dieselbe oder eine ähnliche Verbindung, in Tetraedern angeschossen, auf galvanischem Wege (I, 363).

M. *Einfach-Chlorkupferkalium.* — Man erhitzt ein concentrirtes Gemisch von salzsaurem Kupferoxyd und Salmiak. Quadratisches Oktaeder = KCl,CuCl + 2Aq. MITSCHERLICH. Doppelt 6seitige Pyramide. JACQUELAIN. In Wasser und Weingeist löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 13, 458). vgl. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, 639); GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 32).

	Trocken.			Krystallisirt.		JACQUELAIN.
K	39,2	27,61	K	39,2	24,50	24,50
Cu	32	22,53	Cu	32	20,00	19,81
2Cl	70,8	49,86	2Cl	70,8	44,25	43,87
			2HO	18	11,25	11,82
KCl,CuCl	142	100,00	+ 2Aq	160	100,00	100,00

N. *Fluor-Kupferkalium.* — KF,CuF. — Blass blaugrüne, körnige, leicht in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

Kupfer und Natrium.

A. *Kupferoxyd-Natron.* — a. Auch das Natronhydrat löst beim Schmelzen Kupferoxyd auf. Berzelius. — b. Eben [432] so löst sich das Kupferoxydhydrat ein wenig in wässrigem Natron. Proust.

B. *Kohlensaures Kupferoxyd-Natron.* — a. Wässriges kohlensaures Natron, besonders zweifach-saures, löst etwas kohlensaures Kupferoxyd mit blassblauer Farbe. — [Beim Vermischen einer gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd, oder beim Erwärmen von halbkohlensaurem Kupferoxyd in einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron erhält man rhomboidale Säulen mit vierflächiger Zuspitzung. Die Flächen der Säulen sind unter 123° 14′ gegeneinander geneigt. Deville (*N. Ann. Chim. Phys.* 23, 104).

	Berechnung.		Deville.
NaO	22,0	21,9	21,5
CuO	28,0	27,4	28,8
$2CO^2$	30,9	30,6	30,6
3HO	19,1	20,1	19,1
$NaO,CO^2 + CuO,CO^2 + 3\ Aq$	100,0	100,0	100,0 L.]

b. Kohlensaures Natron löst vor dem Löthrohre auf Platin das Kupferoxyd zu einem in der Hitze grünen, durchsichtigen, nach dem Erstarren weifsen, undurchsichtigen Glase auf. Berzelius.

c. Auf galvanischem Wege (I, 364) erhält man blaugrüne seidenglänzende Nadeln, aus welchen heifses Wasser kohlensauren Natron aufnimmt unter Abscheidung von braunem kohlensauren Kupferoxyd. Becquerel.

C. *Borax* bildet mit Kupferoxyd in der äufsern Löthrohrflamme ein klares, blaugrünes Glas; dieses wird in der innern Flamme, noch schneller bei Zusatz von Zinn, durch Bildung von Oxydul, entfärbt, wird aber dann im Augenblicke des Erstarrens scharlachroth und undurchsichtig. Berzelius.

D. Mit *Phosphorsalz* bildet das Kupferoxyd in der äufsern Löthrohrflamme eine blaugrüne Perle; diese, in der innern Flamme behandelt, wird bei gröfserem Kupfergehalt im Augenblick des Erstarrens undurchsichtig roth oder braunroth, bei geringerem klar rubinroth; bei noch geringerem ist zur Hervorbringung der rothen Farbe Zusatz von Zinn nöthig; nach augenblicklichem Blasen erstarrt das farblose Glas beim Erkalten zu einer rothen undurchsichtigen Masse. Berzelius.

E. *Unterschwefligsaures Kupferoxydul-Natron.* — a. *3 At. Kupfersalz auf 2 Natronsalz.* — Ein kaltes wässriges Gemisch von unterschwefligsaurem Natron und überschüssigem schwefelsauren oder essigsaurem Kupferoxyd gibt in kurzer Zeit einen dicken, eigelben, krystallischen Niederschlag, welchen man schnell auf dem Filter sammelt, mit Wasser wäscht, welches wenig Essigsäure hält, und schnell im Vacuum über Vitriolöl trocknet. Bei der Bildung dieses Salzes entsteht Schwefelsäure, was man leicht bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd statt des schwefelsauren wahrnimmt. Sind die Lösungen beim Mischen warm, so entsteht ein brauner Niederschlag; auch der gelbe bräunt sich, wenn man zu langsam filtrirt und wäscht, und wenn er gelinde erwärmt wird. — Vitriolöl zersetzt das Salz sogleich; verdünnte Schwefelsäure entwickelt beim

Kochen schweflige Säure, fällt Schwefelkupfer, und färbt sich durch gelöstes Kupferoxyd grünlich. Kalte Salzsäure verwandelt das Salz, ohne eine Spur schwefliger Säure zu entwickeln, in eine weifse Masse; erhitzt, entwickelt sie schweflige Säure, fällt Schwefelkupfer, und nimmt Kupferoxydul auf. Kalilauge scheidet aus dem Salze Kupferoxydulhydrat aus; Ammoniak löst das Salz mit braungelber Farbe, die an der Luft bald in Dunkelblau übergeht. — Das Salz löst sich schwer in Wasser, leicht in wässrigem unterschwefligsauren Natron, nicht in Weingeist. C. Lenz (*Ann. Pharm.* 40, 99).

[433]

			Lenz.
2NaO	62,4	11,08	11,20
$3Cu^2O$	216	38,34	37,27
$5S^2O^2$	240	42,59	42,67
5HO	45	7,99	8,86
$2(NaO,S^2O^2) + 3(Cu^2O,S^2O^2) + 5Aq$	563,4	100,00	100,00

b. *1 At. Kupfersalz auf 3 Natronsalz.* — Aus der Lösung von a in wässrigem unterschwefligsauren Natron schlägt Weingeist ein weifses Salz nieder. C. Lenz, Rammelsberg (*Pogg.* 56, 323).

			Rammelsberg.
3NaO	93,6	24,92	23,93
Cu^2O	72	19,17	20,30
$4S^2O^2$	192	51,12	51,13
2HO	18	4,79	4,64
$3(NaO,S^2O^2) + Cu^2O,S^2O^2 + 2Aq$	375,6	100,00	100,00

F. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Natron.* — Aus der Lösung von Kupfervitriol und Glaubersalz schiefst jedes dieser beiden Salze für sich an; aber aus der von Kupfervitriol und zweifach-schwefelsaurem Natron erhält man zwar anfangs auch Krystalle von Glaubersalz und Kupfervitriol für sich, aber später auch kleine, zu einer Rinde vereinigte Krystalle des Doppelsalzes, welche 2 At. Wasser zu enthalten scheinen. Das Salz lässt sich leicht entwässern, schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne Säure zu verlieren, und erstarrt beim Erkalten zu einer blauen Masse, welche nicht zerspringt, wie das Kalidoppelsalz. Das Salz zerfliefst langsam an der Luft, und wird durch Wasser in die beiden einfachen Salze zerlegt. Graham (*Phil. Mag. J.* 4, 420).

G. *Halb-Chlorkupfernatrium.* — Von Becquerel auf galvanisichem Wege (I, 363) in wasserhellen Oktaedern erhalten, welche sich bei längerer Dauer des Versuches grün färben. — Das Halb-Chlorkupfer löst sich reichlich in Kochsalzlösung zu einer farblosen Flüssigkeit, wel che mit fixen Alkalien einen pomeranzengelben, und mit Einfach-Cyaneisenkalium einen weifsen Niederschlag gibt. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 51, 352).

Kupfer und Baryum.

A. *Kupfer-Baryum?* — a. Clarke (*Gilb.* 62, 374) erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Baryum und Kupfer ein goldgelbes Gemisch. — b. Lampadius (*Schw.* 15, 146) bereitete durch Weifsglühen von 4 Th. Baryt mit 4 Kupfer und 1 Kohlenstaub eine Substanz, welche an der Luft zu Baryt und Kupferoxyd (?) zerfiel.

B. *Kupferoxyd-Baryt?* — Kupferoxyd, aus seiner sauren Auflösung durch Baryt gefällt, reifst 1 bis 2 Proc. Baryt mit sich nieder, nicht durch Wasser entziehbar. Grouvelle.

C. *Schwefelkupferbaryum.* — 10 Th. geglühter Kupfervitriol, mit 5 schwefelsaurem Baryt im Kohlentiegel weifsgeglüht, liefern 8,1 Th. geschmolzenes, dichtes, sprödes, sehr blättriges, bleigraues Schwefelmetall, einige Kupferkörner [434] haltend, an der Luft schnell auswitternd. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 247).

D. *Halb-Chlorkupferbaryum.* — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege (I, 363) erhalten.

Kupfer und Calcium.

A. *Kupferoxyd-Kalk?* — Kalk entzieht der ammoniakalischen Lösung das Kupferoxyd. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 227).

B. *Schwefel-Kupfercalcium.* — Durch Weifsglühen von 10 Th. trocknem Kupfervitriol mit 5 krystallisirtem Gyps im Kohlentiegel erhält man 6,47 Th. gut geschmolzenes, blasiges, bleigraues Schwefelmetall mit eingesprengten Kupferkörnern, aus welchem Essigsäure, unter Entwicklung von Hydrothion, blofs den Kalk löst. BERTHIER.

C. 1 At. *Flussspath* kommt mit 1 At. *Kupfervitriol* bei starkem Rothglühen in dünnen Fluss, und liefert beim Erkalten eine dichte weifse (gewöhnlich durch etwas freiwerdendes Kupferoxyd blass ziegelroth gefärbte) Masse von glänzendem krystallisch-körnigen Bruche, aus welcher Wasser das schwefelsaure Kupferoxyd auszieht. Aber bei heftigerem Glühen entweicht die Schwefelsäure in zersetzter Gestalt, und es bleibt ein Gemenge von Flussspath und Kupferoxyd BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 300).

Kupfer und Magnium.

A. *Schwefel-Kupfermagnium.* — Durch Weifsglühen von Kupfervitriol mit Bittersalz im Kohlentiegel. Die geschmolzene Masse hält Bittererde beigemengt. BERTHIER.

B. *Schwefelsaure Kupferoxyd-Bittererde.* — Krystallisirt bei vorherrschendem Bittersalz in der Form des Eisenvitriols, mit 7 At. Krystallwasser, und bei vorwaltendem Kupfervitriol in der Form dieses Salzes mit 5 At. Wasser. MITSCHERLICH. Bittersalz löst sich schnell in einer gesättigten Kupfervitriollösung; der ungelöste Theil des Bittersalzes verwandelt sich dann allmälig in das Doppelsalz. KARSTEN.

C. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Bittererde-Ammoniak.* — schiefst aus dem wässrigen Gemisch von schwefelsaurem Bittererdeammoniak und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak in blassblauen Krystallen von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks an. BETTE (*Ann. Pharm.* 14, 284).

$(NH^4O,SO^3 + MgO,SO^3 + 6Aq) + (NH^4O,SO^3 + CuO,SO^3 + 6Aq)$.

			BETTE.
$2NH^3$	34	8,95	9,20
MgO	20	5,25	4,54
CuO	40	10,53	10,78
$4SO^3$	160	42,11	40,96
14HO	126	33,16	34,52
	380	100,00	100,00

Kupfer und Alumium.

A. *Alaunerde-Kupferoxyd.* — Fällt beim Versetzen von C mit Ammoniak nieder, ohne dass ein Ueberschuss des Ammoniaks das Kupferoxyd auszuziehen vermag.

[B. *Schwefelsaure Kupferoxyd-Alaunerde* findet sich natürlich als Kupfersammterz in kurz haarförmigen smalteblauen Krystallen.

				Percy. a	Percy. b
Al^2O^3	1	51,4	10,76	11,06	11,70
Fe^2O^3	.	.	.	1,18	
CuO	6	240	49,88	46,59	48,16
SO^3	2	80	16,75	14,12	15,38
HO	12	108	22,61	23,06	23,06
Unlösl.				2,35	
$6CuO,SO^3+Al^2O^3,SO^3+12Aq$		479,4	100,00	98,36	98,30

L.]

[435] C. *Fluor-Aluminiumkupfer*. — CuF,Al^2F^3. — Blassblaugrüne [wasserhaltende?] Nadeln, sehr langsam, aber völlig in Wasser löslich. Berzelius.

Kupfer und Zirkonium.

Zirkonerde-Kupferoxyd. — Bei der Fällung eines mit Kupferoxydsalz gemischten Zirkonerdesalzes durch überschüssiges Ammoniak reifst die Zirkonerde Kupferoxyd mit sich nieder, nicht durch Ammoniak ausziehbar, und bildet damit einen himmelblauen, nach dem Glühen smaragdgrünen Niederschlag. In noch feuchtem Zustande tritt er an kohlensaures Ammoniak einen Theil des Kupferoxyds ab, lässt sich aber nicht völlig entfärben. Klee- oder Essig-Säure vermögen das Kupferoxyd nicht abzuscheiden. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 59, 195).

Kupfer und Silicium.

A. *Silicium-Kupfer*. — a. Das Silicium lässt sich vor dem Löthrohr mit Kupfer zu einem ductilen Korn zusammenschmelzen, welches beim Auflösen in Säuren ein Skelett von Kieselerde lässt. Berzelius (*Pogg.* 1, 220). — b. Durch heftiges Weifsglühen des Kupfers mit Kieselerde und Kohlenpulver erhält man eine etwas kohlenstoffhaltende Verbindung, die sich in Salpetersäure ganz auflöst; die Auflösung gibt beim Abdampfen 5 Proc. Kieselerde. Berzelius (*Gilb.* 36, 100).

B. *Kieselsaures Kupferoxyd*. — a. *Einfach*. — α. *Einfach-gewässert*. — *Kupfersmaragd* oder *Dioptas*. — X-System 3- u. 3-gliedrig. Stumpfes Rhomboeder, als Grundform. *Fig.* 141. $r^3 : r^5 = 126° 17'$; minder stumpfes Rhomboeder $r^3 : r^5 = 95° 48'$, oft mit abgestumpften Randkanten. *Fig.* 145. Spec. Gew. 3,278. Von der Härte des Apatits. Durchsichtig, smaragdgrün. — Färbt sich in der äufsern Löthrohrflamme unter Wasserverlust schwarz (und färbt die Flamme grün, Kobell), in der innern roth, ohne zu schmelzen. Gibt mit weniger kohlensaurem Natron auf der Kohle ein trübes rothes Glas mit einem Kupferkorn; geht mit mehr kohlensaurem Natron in die Kohle unter Rücklassung von Kupfer. Löst sich leicht in Borax mit den Reactionen des Kupfers zu einer Kugel, welche, so oft sie nach dem Erkalten in die äufsere Flamme gebracht wird, diese einen Augenblick grün färbt, und welche in der innern Flamme reducirtes Kupfer liefert. Löst sich in Phosphorsalz mit den Reactionen des Kupfers und unter Abscheidung des Kieselskeletts. Berzelius. Löst sich in erwärmter Salz- oder Salpeter-Säure unter Gallertebildung.

Kupfersmaragd.			Hess.	Vauquelin.
CaO	.	.	3,39	
MgO	.	.	0,22	
CuO	40	50,00	45,10	45,46
SiO^2	31	38,75	36,85	43,18
HO	9	11,25	11,52	11,36
Al^2O^3	.	.	2,36	
$CuO,SiO^2 + Aq$	80	100,00	99,44	100,00

β. *Zweifach-gewässert.* — *Kieselmalachit* oder *Kieselkupfer.* — Nierenförmig, kugelig, traubig; von muschligem Bruche und 2,0 bis 2,2 spec. Gewicht. Härter als Gyps. Wenig durchscheinend oder undurchsichtig. [436] Spangrün oder himmelblau. — Verhält sich vor dem Löthrohre, wie der Kupfersmaragd. Wird durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung nicht gallertartiger Kieselerde.

			v. Kobell.		Berthier.			Bowen.
Kieselmalachit.			a		b	c	d	e
CuO	40	44,94	40,00		39,9	42,73	35,1	45,18
SiO^2	31	34,83	36,54		35,0	33,67	35,4	37,25
2HO	18	20,23	20,20		21,0	23,60	28,5	17,00
Fe^2O^3	.	.	1,00		3,0			
Quarz	.	.	2,10	Thon	1,1	Quarz 1,0		
$CuO,SiO^2 + 2Aq$	89	100,00	99,84		100,0	100,00	100,0	99,43

a. Von Bogolowsk. Bei der Auflösung in Kalilauge bleiben 2,1 Proc. Quarz zurück (*Kastn. Arch.* 23, 103). — b. Von Bogolowsk (*Ann. Chim. Phys.* 51, 396). — c. Von Canaveilles. Zuvor durch Ammoniak vom beigemengten Malachit befreit; nach Abzug von 12,7 Proc. beigemengtem Quarz. — d. Von Sommerville, New-Yersey; Berthier nimmt darin 4 At. Wasser an — e. Ebendaher (*Schw.* 43, 314).

b. *Vierfach.* — Das in Wasser gelöste Wasserglas gibt mit Kupferoxydsalzen einen grünblauen Niederschlag, der seine Farbe auch in der Siedhitze behält. Fuchs. Vierfach-kieselsaures Natron fällt das salpetersaure Kupferoxyd reichlicher, als ätzendes Natron. Walcker.

C. *Fluorsilicium-Halb-Fluorkupfer.* — Cu^2F,SiF^2. — Kupferroth, dem Halb-Fluorkupfer ähnlich. Verhält sich wie dieses beim Aussetzen im feuchten Zustande an die Luft. Schmilzt bei höherer Temperatur und entwickelt unter Kochen Fluorsiliciumgas. Berzelius (*Pogg.* 1, 199).

D. *Fluorsilicium-Einfach-Fluorkupfer.* — $CuF,SiF^2 + 7Aq$. — Die Lösung des Kupferoxyds in dreifach-flusssaurer Kieselerde gibt beim freiwilligen Verdunsten blaue, durchsichtige Rhomboeder und 6seitige Säulen. Sie verwittern an der Luft, hellblau und undurchsichtig werdend, unter Verlust von 2 At. Wasser. Sie lösen sich leicht in Wasser. Berzelius.

E u. F. Das Kupferoxydul bildet mit den Glasflüssen bald blutrothe, durchsichtige, bald braunrothe, undurchsichtige Massen; das Kupferoxyd ertheilt ihnen, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verringern, eine blaue oder grünblaue Farbe.

Kupfer und Titan.

Fluor-Titankupfer; gewässert. — Durch Vermischen der beiden einfachen Salze. Lange, blassblaugrüne Nadeln, mit Ausnahme der Farbe, völlig dem Fluor-Titanmagnium (II, 436) gleichend, in reinem Wasser mit theilweiser Zersetzung, in säurehaltigem vollständig und leicht löslich. Berzelius.

Kupfer und Scheel.

A. *Scheel-Kupfer.* — Bräunlichkupferroth, poros, ziemlich dehnbar. De Luyart.

[437] B. *Scheelsaures Kupferoxyd.* — a. *Einfach.* — Kupfersalze fällen aus einfach-scheelsaurem Kali ein hellgrünes Pulver, welches

beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers gelbbraun wird, beim Rothglühen schmilzt, und beim Erkalten zu einer schokoladebraunen Krystallmasse erstarrt, in deren Höhlungen sich Krystalldrusen finden, welche unter dem Mikroskop durchsichtige dunkelweingelbe 6seitige Säulen zeigen. Das ungeglühte Salz löst sich nicht in Wasser, geht aber bei längerem Auswaschen durchs Filter unter milchiger Trübung des Filtrats. Es löst sich in Phosphorsäure, Essigsäure und Ammoniak, nicht in Kleesäure. ANTHON.

Geglüht.			ANTHON.	Lufttrocken.			ANTHON.
CuO	40	25	25,84	CuO	40	22,47	23
WO^3	120	75	74,16	WO^3	120	67,42	66
				2HO	18	10,11	11
CuO,WO^3	160	100	100,00	+ 2 Aq	178	100,00	100

b. *Zweifach.* — Der mit zweifach-scheelsaurem Alkali erhaltene hellgrüne Niederschlag wird beim Glühen unter Wasserverlust braun, schmilzt etwas, erhält blumenkohlartige Auswüchse, und färbt sich endlich dunkelbleigrau. Ungeglüht schwillt er in Salpetersäure gallertartig auf, ohne sich zu lösen. Auch in Wasser löst er sich nicht, aber in Ammoniak. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 346).

Geglüht.			ANTHON.	Lufttrocken.			ANTHON.
CuO	40	14,29	13,64	CuO	40	12,66	12
$2WO^3$	240	85,71	86,36	$2WO^3$	240	75,95	76
				4HO	36	11,39	12
$CuO,2WO^3$	280	100,00	100,00	+ 4 Aq	316	100,00	100

C. *Dreifach-Schwefelscheelkupfer.* — CuS,WS^3. — Leberbrauner, und nach dem Sammeln dunkelbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

Kupfer und Molybdän.

A. *Molybdän-Kupfer.* — Blasskupferroth; dehnbar, wenn das Molybdän nicht vorschlägt. HIELM.

B. *Molybdänsaures Kupferoxyd.* — Gelbgrüner, schwer in Wasser löslicher, durch Säuren und durch Alkalien zersetzbarer Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelkupfer.* — CuS,MoS^3. — Schwarzbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelkupfer.* — CuS,MoS^4. — Dunkelrother, sich beim Ansammeln heller färbender Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 287).

Kupfer und Vanad.

Vanadsaures Kupferoxyd. — a. *Einfach.* — Das wässrige Gemisch eines Kupfersalzes mit einfach-vanadsaurem Alkali gibt erst bei Weingeistzusatz einen Niederschlag, welcher gelb ist, sich in Wasser löst, und bei dessen [438] Verdunsten als eine dunkelgelbe amorphe Masse bleibt. — b. *Zweifach.* — Scheidet sich aus dem wässrigen Gemisch von Kupfervitriol und zweifach-vanadsaurem Kali allmälig als eine gelbe krystallische Rinde. BERZELIUS.

Der *Volborthit* scheint *basischvanadsaures Kupferoxyd* zu sein. — Zu Büscheln vereinigte olivenfarbige Nadeln von grüngelbem Pulver und 3,55 spec. Gew. Gibt beim Erhitzen unter Schwärzung etwas Wasser; schmilzt leicht auf der Kohle ohne Rauch und Beschlag, und gesteht bei stärkerem Erhitzen zu einer graphitartigen Schlacke, welche Kupferkörner hält. Liefert mit kohlensaurem Natron auf Kohle sogleich Kupfer. Löst sich in Borax oder Phosphorsalz mit schön grüner Farbe. Die Lösung in nicht zu viel Phosphorsalz färbt sich auf Platindrath in der innern Flamme grün, in der äufsern gelb, welche Farben beim Abkühlen lebhafter werden; mit Zinn läuft die Kugel rothbraun an. — Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas; die Lösung in mäfsig starker Salpetersäure setzt über Nacht ziegelrothe Vanadsäure ab. Löst sich nicht in Wasser. Hess (*J. pr. Chem.* 14, 52).

[Der Volborthit von Friedrichsrode ist nach Credner *gewässerte viertelvanadsaure Kupferoxyd-Kalkerde*, worin Kupferoxyd und Kalkerde bald im Verhältniss von 5 : 2, bald von 3 : 2 stehen.

	Berechnung.			Credner.	Berechnung.			Credner.	
CaO	8	224	13,16	12,28	8	224	18,82	16,65	17,40
MgO	.	.	.	0,50	.	.	.	0,92	0,52
MnO	.	.	.	0,40	.	.	.	0,87	0,53
CuO	20	800	45,81	44,15	12	480	39,29	38,27	38,90
VO^3	7	648	37,39	36,58	5	463	38,18	39,02	36,91
HO^3	7	36	3,64	4,62	5	45	3,71	5,05	4,62
		1708	100,00	98,53		1212	100,00	100,43	99,23

L.]

Kupfer und Chrom.

A. *Chromsaures Kupferoxyd.* — a. *Ueberbasisch?* — Wird als schön grüne Farbe nach folgenden Vorschriften dargestellt: 1. Man fügt zu der Lösung von 48 Th. Kupfervitriol und 2 Th. zweifach-chromsaurem Kali 2 Th. Pottasche und 1 Th. Kreide, presst den sich erzeugenden Niederschlag aus, trocknet und pulvert. Die Farbe ist nicht so schön, wie das Schweinfurter Grün. Juch (*J. pr. Chem.* 29, 204). [Nach dieser Vorschrift möchte der Niederschlag 2 At. Kupferoxyd auf 1 Chromsäure halten. Die vorgeschriebene Menge von Kupfervitriol scheint viel zu grofs zu sein.] — 2. Man fügt zu der Lösung von 2 Th. Kupfervitriol und 1 Th. zweifach-chromsaurem Kali zwischen 20 bis 30° allmälig Ammoniak, bis der zuerst erzeugte rothbraune Niederschlag [von Salz b?] grün geworden ist; bei zu viel Ammoniak würde er sich mit grüner Farbe lösen. Bei richtiger Temperatur und richtigem Verhältnisse des Ammoniaks ist die Farbe sehr lebhaft; der bei unrichtiger Temperatur erzeugte Niederschlag verliert beim Auswaschen alle Chromsäure und wird zu blauem Oxydhydrat. Leykauf (*J. pr. Chem.* 22, 448).

b. *Viertel.* — 1. Einfach-chromsaures Kali gibt mit neutralen Kupfersalzen einen gelbbraunen, nach dem Trocknen kastanienbraunen Niederschlag. Vauquelin. Nach völligem Aussüfsen mit heifsem Wasser erscheint das Salz heller, nach völligem Trocknen gelbbraun, wie Eisenoxydhydrat. Böttger. Tröpfelt man einfach-chromsaures Kali in kochende Kupfervitriollösung, so geht ihre blaue Farbe durch Grün und Gelb in Roth über, und hierauf entsteht ein brauner Niederschlag, der zuletzt dunkelrothbraun wird. Bensch (*Pogg.* 55, 97). Der Niederschlag tritt an kochendes Wasser viel zweifach-chromsaures Kali ab. Gm. — 2. Durch Behandeln des kohlensauren Kupferoxyds mit nicht überschüssiger Chromsäure erhält man das Salz von gelbbrauner Farbe. Böttger. — Kali oder Natron entziehen dem Salze alle Chromsäure, in der Kälte blaues Oxydhydrat, in der Hitze schwarzes Oxyd abscheidend. Böttger. — [3. Beim Vermischen kochender Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und einfach-chromsaurem Kali entsteht ein chokoladebrauner Niederschlag, der nach wiederholtem Auskochen mit Wasser kein Kali enthält. Malaguti u. Sarzeau (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 434).

	Berechnung.		Malaguti u. Sarzeau.
4CuO	160	62,01	62,51
CrO^3	50,2	20,38	20,31
5HO	45	17,61	17,18
$4CuO,CrO^3 + 5Aq$	255,2	100,00	100,00

Löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und, mit grüner Farbe, in Ammoniak.

c. *Einfach?* — Zweifach-chromsaures Kali fällt nicht die Kupfersalze. Moser. Die Lösung des Kupferoxydhydrats in wässriger Chromsäure liefert beim langsamen Verdunsten, [439] wobei sie auswittert, durchsichtige grüne Krystalle von der Form des Kupfervitriols und 2,262 spec. Gew., 33,5 Proc. Wasser haltend. Sie werden beim Entwässern weifs, und beim Befeuchten mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung wieder grün. Sie lösen sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Kopp (*Ann. Pharm.* 42, 98). Mir gelang es nicht, dieses Salz zu erhalten. Das kohlensaure Kupferoxyd löste sich sparsam in wässriger Chromsäure, und die braungelbe Lösung gab beim Abdampfen einen nicht krystallischen Rückstand, aus welchem Wasser Chromsäure mit wenig Kupferoxyd zog, während ein dunkelbraunes Pulver blieb. Gm.

B. *Chromsaures Kupferoxyd mit Ammoniak.* — Einfach-chromsaures Kupferoxyd liefert mit wässrigem Ammoniak eine prächtig dunkelgrüne Lösung, welche sich am Lichte nicht entfärbt, und welche sowohl beim Abdampfen, als bei behutsamem Säurezusatz wieder chromsaures Kupferoxyd liefert. Vuaflart (*J. Pharm.* 10, 607). Die grüne Lösung, mit starkem Weingeist übergossen, setzt chromsaures und Kupferoxyd-Ammoniak als ein dunkelgrünes Pulver ab, welches aufs Filter gebracht und mit Weingeist gewaschen wird. Es zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. In heifsem Wasser zerfällt es in sich lösendes chromsaures Ammoniak und in ein hellgrünes Pulver, welches mit Kali Ammoniak entwickelt, also ein basisches Doppelsalz ist. H. Böttger (*Beitr.* 2, 77).

⌈Die in der Wärme gesättigte Lösung des Salzes C in ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak gibt beim Erkalten stark glänzende, grüne, ins Goldgelbe spielende Säulen. A. Knop (*Ann. Pharm.* 70, 52) [der gelbe Schiller rührt von einer anfangenden Zersetzung her (s. unten) L.]. Uebergiefst man das viertel-chromsaure Kupferoxyd noch feuchte mit Ammoniak und lässt es unter öfterem Umschütteln einige Tage an einem lauwarmen Orte stehen, so erhält man eine klare dunkelgrüne Lösung, in welcher bei einer Abkühlung unter 0° dunkelgrüne rhombische Säulen anschiefsen, die oft 1 bis 2 Centim. lang erhalten werden.

	Berechnung.		Malaguti u. Sarzeau.
3CuO	120	36,27	36,35
$2CrO^3$	100,4	32,06	32,12
$5NH^3$	85	26,13	26,15
2HO	18	5,54	5,38
$3CuO,2CrO^3 + 5NH^3 + 2Aq$	323,4	100,00	100,00

An der Luft verliert das Salz bald alles Ammoniak; von Wasser wird es in unlösliches basisches chromsaures Kupferoxyd und basisches chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak zersetzt, welches sich in Wasser

mit smaragdgrüner Farbe löst. MALAGUTI u. SARZEAU (*N. Ann. Chim. Phys.* 9, 435.

C. *Chromsaures Kupferoxyd-Kali.* — Man übergiefst frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, oder vermischt eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschuss von zweifach-chromsaurem Kali und setzt allmälig Kalilauge hinzu. — Hellbraunes schimmerndes Krystallpulver aus mikroskopischen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln bestehend. Unlöslich in Wasser. In ätzendem und kohlensaurem Ammoniak mit grüner Farbe löslich. A. KNOP (*Ann. Pharm.* 70, 52).

	Berechnung.		A. KNOP. Mittel.
KO	47,2	13,69	13,856
3CuO	120	34,58	36,621
$3CrO^3$	150,6	43,88	43,825
3HO	27	7,85	5,698
	344,8	100,00	100,000

$KO,CrO^3 + 3CuO,2CrO^3 + 3Aq = KO,CrO^3 + 2(CuO,CrO^3) + CuO,HO + 2Aq$. L.]

Kupfer und Uran.

Phosphorsaures Uranoxyd-Kupferoxyd. — *Kupferuranglimmer, Chalkolith.* Mit dem Kalk-Uranglimmer (II, 613) isomorph. Zeisiggrün. Verhält sich vor dem Löthrohr dem Kalkuranglimmer ähnlich, gibt aber mit kohlensaurem Natron auf der Kohle in der innern Flamme ein Kupferkorn, bisweilen durch Arsengehalt weifs gefärbt; und mit Phosphorsalz und Zinn die Reactionen des Kupferoxyduls. BERZELIUS. Färbt, mit Salzsäure befeuchtet, in der Zange die Löthrohrflamme blau. Sein Pulver färbt sich beim Kochen mit Kali dunkelbraun, zum Theil ochergelb. v. KOBELL. Er löst sich leicht in Säuren.

			BERZELIUS.	PHILLIPS. Cornwall.
CuO	40	8,48	8,44	9,0
$2U^2O^3$	288	61,09	60,25	60,0
PO^5	71,4	15,15	15,57	16,0
8HO	72	15,28	15,05	14,5
AsO^5, F, Sn, Pb, Fe	.	.	Spur	
Bergart . . .	.	.	0,70	0,5
$CuO,2U^2O^3,PO^5+8Aq$	471,4	100,00	100,01	100,0

Kupfer und Mangan.

A. *Kupfer-Mangan.* — Röthlichweifs, sehr streckbar; läuft nach längerer Zeit grün an. BERGMAN.

B. *Manganhyperoxyd-Kupferoxyd.* — Findet sich unrein als *Kupfermanganerz.* Das von Kamsdorf entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas, Wasser und eine Spur Ammoniak; schmilzt in der äufsern Löthrohrflamme, dieselbe grün färbend, zur Kugel; schmilzt auf der [440] Kohle zu einer Schlacke. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einer erst braunen, dann grünen Flüssigkeit. Lässt sich betrachten als $MO,2MnO^2 + 2Aq$, wobei unter MO, aufser CuO und vielen andern Basen auch MnO zu verstehen ist, sofern das Mangan ungefähr zu $^9/_{10}$ als MnO^2 und zu $^1/_{10}$ als MnO im Mineral anzunehmen ist. RAMMELSBERG (*Pogg.* 54, 546). — Das Kupfermanganerz von Schlackenwalde liefert beim Glühen Wasser, aber kein Sauerstoffgas. KERSTEN (*Schw.* 66, 3). [Scheint hiernach ein verschiedenes Erz zu sein, ungefähr $CuO,6Mn^3O^4 + 18Aq$.]

	Rammelsberg.	Böttger.	Kersten.
	Kamsdorf.		Schlackenwalde.
KO	0,52	0,65	Spur
BaO	1,64	1,69	
CaO	2,25	2,85	
MgO	0,69		
CoO + NiO	0,49	0,14	
CuO	14,67	16,85	4,80
MnO	49,99	53,22	Mn^2O^3 74,10
O	8,91	9,14	
HO	14,46	16,94	20,10
Fe^2O^3	4,70	1,88	0,12
SiO^3	2,74		CaO,SO^3 1,05
	101,06	103,36	100,17

C. *Uebermangansaures Kupferoxyd.* — Zerfliefslich. Mitscherlich.

Kupfer und Arsen.

A. *Arsen-Kupfer.* — a. *Arsenarmes.* — Durch 0,15 Proc. Arsen wird das Kupfer etwas kaltbrüchig und sehr rothbrüchig. Karsten.

b. *Viertel.* — 100 Th. Kupferfeile, mit gleichviel Arsen erhitzt, liefern, ohne Feuerentwicklung, 158,5 geschmolzenes Arsenkupfer, welches weifsgrau, spröde und feinkörnig ist. Gehlen. Eine ähnliche Verbindung, welche zum Theil *Weifskupfer* oder *weifser Tombak* genannt wird, erhält man durch Glühen des Kupfers mit arseniger Säure und schwarzem Fluss.

c. *Drittel.* — 1. Man leitet über trocknes Chlorkupfer Arsenwasserstoffgas, wobei sich salzsaures Gas entwickelt. $3CuCl + AsH^3 = Cu^3As + 3HCl$. — 2. Man leitet Arsenwasserstoffgas durch Kupfervitriollösung. $3(CuO,SO^3) + AsH^3 = Cu^3As + 3HO + 3SO^3$. Kane (*Pogg.* 44, 471). — Der Niederschlag ist schwarz. Dumas. Leitet man Arsenwasserstoffgas über trocknes schwefelsaures Kupferoxyd, so wird es reichlich unter starker Entwicklung von Wärme und Wasser absorbirt, eine schwarze Masse bildend, $= Cu^3As, 3SO^3$, also gleichsam schwefelsaures Arsenkupfer. Wasser zieht die Schwefelsäure aus, und lässt Arsenkupfer. Kane.

[Ueber den *Condurrit* von Cornwall, der neben einem Gemenge von Kupferoxyd, arseniger Säure und Kupferkies aus Arsenkupfer (Cu^2As^3 oder Cu^6As) besteht, durch dessen Verwitterung das Ganze entstand vgl. Blyth (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 213) und Rammelsberg (*Pogg.* 71, 306). W.]

B. *Arsenigsaures Kupferoxyd.* — a. *Einfach?* — *Scheel'sches oder Schwedisches Grün.* — Durch Vermischen des arsenigsauren Kali's mit einem aufgelösten Kupfersalze oder der wässrigen Säure mit Kupferoxydammoniak. Zu der heifsen wässrigen Lösung von 32 Th. Kupfervitriol fügt Scheele die heifse und filtrirte Lösung von 32 Th. Pottasche und 11 arseniger Säure nach und nach unter fleifsigem Umrühren. — Zeisiggrüner Niederschlag. — Entwickelt in der Hitze arsenige Säure und Wasser, und [441] hinterlässt Kupferoxyd. Proust (*N. Gehl.* 3, 432). Der braune Rückstand ist ein Gemenge von Arsenkupfer und arsensaurem Kupferoxyd, welches letztere sich durch verdünnte Salpetersäure ausziehen lässt. Simon (*Pogg.* 40, 440). — Zerfällt mit Kalilauge, schneller beim Erhitzen, in arsensaures [und arsenigsaures?] Kali und in Kupferoxydul. Vauquelin (*J. Pharm.* 9, 230), Bonnet (*Pogg.* 37, 300). Löst sich in Ammoniak ohne Farbe, wahrscheinlich als Arsensäure und Kupferoxydul. Berzelius (*Lehrb.*) Verwandelt sich beim Erwärmen mit wässriger schwefliger

Säure in Oxydul. A. VOGEL. — Arsenige Säure, in Dampfgestalt durch glühendes Kupferoxyd geleitet, wird nicht absorbirt. GM.

Das *Papagaiengrün* ist arsenigsaures Kupferoxyd mit Stärkekleister zusammengeknetet. — Manches *Braunschweiger Grün* und manches *Neuwieder Grün* wird bereitet durch Fällen von 100 Th. gelöstem Kupfervitriol durch eine Lösung von 12 bis 15 Th. arseniger Säure und 20 Th. Pottasche, und hierauf durch überschüssige Kalkmilch, wodurch sich Gyps beimengt. Gepulvert kommt es auch als *Berggrün* in den Handel. — Beim *Pickelgrün* fällt man den Kupfervitriol durch eine Lösung der arsenigen Säure in überschüssigem kohlensauren Kali, so dass sich dem Niederschlage kohlensaures Kupferoxyd beimengt. — Beim *Mineralgrün* fällt man 100 Th. Kupfervitriol zuerst durch eine Lösung von 10 bis 12 Th. arseniger Säure und hierauf durch überschüssige Aetzlauge, aus 90 Th. Pottasche und 80 Kalk bereitet. Diese Farbe ist dunkelgrün, von muschligem Bruche. GENTLE.

Wegen *Schweinfurter*, *Wiener* und *Mitis-Grün* s. *Essigsäure*.

b. *Saures*. — Die Lösung des kohlensauren Kupferoxyds in überschüssiger wässriger arseniger Säure wird weder durch Säure, noch durch Alkali gefällt, und lässt beim Abdampfen ein gelbgrünes Salz. BERZELIUS.

C. *Arsensaures Kupferoxyd*. — a. *Achtel?* — *Kupferglimmer*. — X-System 3- u. 3-gliedrig. Stark entscheiteltes spitzes Rhomboeder; *Fig.* 153; $r^3 : r^5 = 68° 41'$; leicht spaltbar nach p. Spec. Gew. 2,5 bis 2,6. Weich; durchsichtig, smaragdgrün. — Verknistert heftig vor dem Löthrohr, dessen Flamme durch die abspringenden Theilchen grün färbend; schmilzt auf der Kohle ohne Verpuffung, aber mit Arsengeruch zu einem grauen spröden Metallkorn, welches, mit kohlensaurem Natron umgeschmolzen, zu geschmeidigem Kupfer wird. V. KOBELL.

Kupferglimmer.			CHENEVIX.	VAUQUELIN.
8CuO	320	58,93	58	39
AsO^5	115	21,18	21	42
12HO	108	19,89	21	17
$8CuO,AsO^5 + 12 Aq$	543	100,00	100	99

b. *Fünftel*. — α. *Zweifach-gewässert*. — *Erinit*. — Besteht aus concentrischen Schalen mit rauhen Flächen, durch die Enden sehr kleiner Krystalle gebildet. Spec. Gew. 4,043. Matt, an den Kanten durchscheinend, smaragdgrün ins Apfelgrüne. TURNER (*Edinb. J. of Sc.* 9, 93; auch *Pogg.* 14, 228).

Erinit.			TURNER.
5CuO	200	60,06	59,44
AsO^5	115	34,54	33,78
2HO	18	5,40	5,01
Al^2O^3	. . .	. . .	1,77
$5CuO,AsO^5 + 2 Aq$	333	100,00	100,00

β. *Fünffach-gewässert*. — *Strahlenkupfer*. — Hierunter werden 2 Erze verstanden, in deren einem ⅔ des Kupferoxyds durch Eisenoxydul [442] vertreten zu sein scheinen. Die Annahme von CHENEVIX (*Phil. Transact.* 1801, 201; auch *A. Gehl.* 2, 131), das Eisen komme in diesem als Oxyd vor, ist unwahrscheinlich.

Strahlenkupfer.	At.			CHENEVIX.	At.				CHENEVIX.
CuO	5	200	55,56	54	2	80	22,99		22,5
FeO	.	.	.	.	3	108	31,03	Fe^2O^3	27,5
AsO^5	1	115	31,94	30	1	115	33,05		33,5
HO	5	45	12,50	16	5	45	12,93		12,0
Quarz	.	.	.	.	.	.	.	.	3,0
$5CuO,AsO^5 + 5 Aq$		360	100,00	100		348	100,00		98,5

γ. Zehnfach-gewässert. — *Kupferschaum.* — Langstrahlig, von 3,09 spec. Gew.; sehr weich, durchscheinend, licht spangrün. Verknistert stark in der Kerzenflamme, sie durch herumgeschleudertes Pulver grün färbend. Schwärzt sich in der Zange vor dem Löthrohr und schmilzt zur stahlgrauen Kugel; schmilzt auf der Kohle ruhig, zeigt erst bei längerem Schmelzen geringes Aufwallen, mit Arsengeruch, und liefert eine beim Erkalten nicht krystallisirende Kugel; diese wird immer strengflüssiger und erhält eine bräunliche Oberfläche. Gibt mit kohlensaurem Natron eine unvollkommen geflossene Masse, welche weifse Metallkörner einschliefst. Entwickelt unter kalter Salzsäure langsam, unter warmer rasch kohlensaures Gas. Löst sich in Ammoniak unter Zurücklassung von kohlensaurem Kalk. v. Kobell (*Kastn. Arch.* 23, 96; auch *Pogg.* 18, 253).

	Kupferschaum. At.			Oder? At.			Kobell.
CuO	5	200	49,38	5	200	43,95	43,88
AsO^5	1	115	28,40	1	115	25,28	25,01
HO	10	90	22,22	10	90	19,78	17,46
CaO,CO^2	.	.	.	1	50	10,99	13,65
$5CuO,AsO^5 + 10Aq$		405	100,00		455	100,00	100,00

Bei der zweiten Berechnung wurde der kohlensaure Kalk als wesentliche Beimischung angenommen; hiernach wäre das Mineral = $CaO,CO^2 + 5(CuO,AsO^5 + 10\,Aq)$.

c. *Viertel.* — *α. Einfach-gewässert.* — *Olivenit* oder *Olivenerz.* — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 54 u. a. Gestalten. u : u' = 87° 30'; i : i nach hinten = 110° 50'. Spec. Gew. 4,28 bis 4,4; von der Härte des Kalkspaths. Durchsichtig, olivengrün ins Gelbe und Braune. — Entwickelt beim Erhitzen im Glasrohr etwas Wasser, keine arsenige Säure. Schmilzt in der Zange leicht vor dem Löthrohr unter blassblauer Färbung der Flamme, und krystallisirt beim Erkalten zu einer schwarzbraunen, demantglänzenden, strahligen Masse, deren Oberfläche mit einem Netz von Säulen bedeckt ist. Auf der Kohle gibt er unter Verpuffung und starkem Arsengeruch einen bräunlich angelaufenen, etwas ductilen König, innerlich von weifser Farbe. v. Kobell. Löst sich in Salpetersäure und Ammoniak.

Olivenit von Cornwall.			Kobell.	Richardson.	Klaproth.	Chenevix.
28CuO	1120	57,60	56,43	56,2	50,62	60,0
$6AsO^5$	690	35,48	36,71	39,9	45,00	39,7
PO^5	71,4	3,68	3,36			
7HO	63	3,24	3,50	3,9	3,50	
$4CuO,(AsO^5;PO^5) + Aq$	1944,4	100,00	100,00	100,0	99,12	99,7

β. Siebenfach-gewässert. — *Euchroit.* — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 74 nebst p- und andern Flächen. Spec. Gew. 3,389. Durchsichtig, hell smaragdgrün. Haidinger. Entwickelt etwas unter der Glühhitze sein Wasser, ohne zu verknistern, und wird schmutziggrün und zerreiblich. Schmilzt auf Platin in der äufsern Löthrohrflamme erst [443] über dem Schmelzpuncte des Glases, und krystallisirt beim Erkalten zu einer grünbraunen Masse. Auf der Kohle schmilzt er leicht und verzischt dann sogleich mit Arsengeruch, und gibt bei anhaltendem Blasen ein Kupferkorn. Gibt, mit Kohlenpulver im Glasrohr geglüht, ein Sublimat von Arsen und arseniger Säure. Löst sich leicht in Salpetersäure. Turner (*Edinb. J. of Sc.* 2, 301).

	Euchroit.		Turner.
4CuO	160	47,34	47,85
AsO^5	115	34,02	33,02
7HO	63	18,64	18,80
$4CuO,AsO^5 + 7\,Aq$	338	100,00	99,67

γ. Zehnfach-gewässert. — *Linsenerz.* — X-System 2- u. 2-gliedrig; *Fig.* 63, die y-Flächen bis zum Verschwinden der p-Fläche vergröfsert. u' : u

= 119° 45'; y : y nach hinten = 108° 1'. Spec. Gew. 2,92; härter als Gyps. Durchsichtig, himmelblau bis spangrün. Wird beim Erhitzen, ohne zu verknistern, satt smalteblau, dann hellgrün, und in der Glühhitze graugrün. Färbt in der Zange die Löthrohrflamme blaugrün. Schmilzt auf der Kohle unter geringem Aufwallen unvollkommen, zu einer bräunlichen Schlacke, welche weifse spröde Metallkörner enthält. Liefert mit kohlensaurem Natron ein arsenhaltendes halbgeschmeidiges Kupferkorn. v. Kobell (*Kastn. Arch.* 23, 100). — Trolle Wachtmeister (*Pogg.* 25, 305).

	Linsenerz.		Trolle Wachtmeister.	Chenevix.
20 CuO	800	37,88	37,84	49
4 AsO^5	460	21,79	22,35	14
PO^5	71,4	3,38	3,88	
55 HO	495	23,44	23,91	35
4 Al^2O^3	205,6	9,73	8,63	
Fe^2O^3	80	3,78	3,65	
	2112	100,00	100,26	98

4 CuO,(AsO^5;PO^5) + 10 Aq + (Al^2O^3;Fe^2O^3),Aq. — Wahrscheinlich ist das Alaunerdehydrat und Eisenoxydhydrat als zufällige Beimengung zu betrachten.

d. *Drittel.* — Fällt beim Versetzen eines Kupferoxydsalzes mit halb-arsensaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die Flüssigkeit sauer wird. Mitscherlich. — Blassgrünlichblauer Niederschlag. Verliert in der Hitze Wasser, schmilzt bei stärkerer zu einer olivengrünen Masse, ohne zersetzt zu werden, aufser in Berührung mit Kohle. Proust. Liefert vor dem Löthrohr auf der Kohle ein Kupferkorn. Simon. Nicht in Wasser, aber in stärkeren Säuren und in Ammoniak löslich. Löst sich auch in wässriger schwefliger Säure ohne Oxydulbildung. A. Vogel.

Ob auch der Niederschlag, welchen freie Arsensäure in essigsaurem Kupferoxyd erzeugt, und das bei Einwirkung der wässrigen Arsensäure auf Kupfer an der Luft entstehende bläulichweifse Pulver hierher gehört, ist nicht ausgemacht.

Als Chenevix salpetersaures Kupferoxyd mit arsensaurem Ammoniak versetzte, die Flüssigkeit vom Niederschlage trennte und nach dem Abdampfen mit Weingeist vermischte, so erhielt er blaue, rhomboedrische Krystalle.

D. *Dreifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelkupfer.* — a. *Zwölftel-saures.* — 12 CuS,AsS^3. — Bleibt als rothbraune Masse ungelöst zurück, wenn man zu der warmen Lösung [444] des einfachsauren Dreifach-Schwefelarsenkaliums so lange Kupferoxydhydrat fügt, als dieses seine Farbe verändert (II, 689).

b. *Drittel-saures.* — 3 CuS,AsS^3. — Wird aus der bei a erhaltenen hyacinthrothen Lösung durch Salzsäure in hellbraunen Flocken gefällt, während in der Flüssigkeit salzsaures Kali und salzsaure arsenige Säure bleibt.

c. *Halb-saures.* — 2 CuS,AsS^3. — Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mittelst halb-sauren Dreifach-Schwefelarsennatriums. Schwarzbrauner Niederschlag, durch den Strich metallischgrau werdend. Gibt bei der Destillation zuerst Schwefel, dann Operment, und lässt eine halb-geschmolzene, aufgeblähte, metallischgraue Materie, vielleicht *Zweifach-Schwefelarsen-Halb-Schwefelkupfer.* Berzelius (*Pogg.* 7, 148).

E. *Fünffach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelkupfer.* — *Halbsaures.* — 2 CuS,AsS^5. — Das in Wasser gelöste Fünffach-Schwefelarsennatrium gibt mit Kupferoxydsalzen einen dunkelbraunen Nieder-

schlag, der beim Trocknen schwarz wird. Diese Verbindung fällt auch nieder, wenn man durch saure Lösungen, welche Arsensäure und Kupferoxyd halten, Hydrothion leitet; ist die Arsensäure im Ueberschuss vorhanden, so fällt zuerst das braune Schwefelsalz nieder, hierauf gelbes Fünffach-Schwefelarsen. Berzelius (*Pogg.* 7, 29). Bei der Behandlung eines solchen Niederschlags mit Hydrothionammoniak löst sich nicht blofs das Schwefelarsen, sondern durch Vermittlung desselben auch ein grofser Theil des Schwefelkupfers. Anthon (*Repert.* 76, 125). Sehr verdünntes Ammoniak zieht blofs das Schwefelarsen aus; concentrirteres färbt sich durch Aufnahme von etwas Schwefelkupfer braun. Gm.

Kupfer und Antimon.

A. *Antimon-Kupfer.* — Durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit Antimon, wobei sich keine Feuerentwicklung einstellt, oder mit Schwefelantimon, wobei sich zugleich Schwefelkupfer erzeugt. — Violettes, kleinblättriges, sprödes Gemisch. — 0,15 Proc. Antimon machen das Kupfer etwas kaltbrüchig und sehr rothbrüchig. Karsten.

B. *Antimonoxyd-Kupferoxydul.* — *Kupferglimmer der Hüttenleute.* — Findet sich in dem aus antimonhaltenden Erzen dargestellten Garkupfer und ertheilt ihm mehr Kalt- als Roth-Bruch. Bleibt bei der Lösung eines solchen Kupfers in kalter oder schwach erwärmter Salpetersäure in regelmäfsig 6seitigen, goldgelben, durchscheinenden, höchst feinen Blättchen zurück. Dieselben werden bei jedesmaligem Erhitzen braun und undurchsichtig. Sie schmelzen im Neumann'schen Gebläse zu einem schwarzbraunen Glase; mit Borax bilden sie unter schwachem Aufschäumen ein gelbbraunes Glas, welches durch Salpeter grünblau wird. Von den Säuren wirkt concentrirte Salzsäure am vollständigsten lösend. Hausmann u. Stromeyer (*Schw.* 19, 241).

[445]

	Kupferglimmer.		Stromeyer.	Nach Abzug des Uebrigen:
$3Cu^2O$	216	58,54	50,50	57,68
SbO^3	153	41,46	37,05	42,32
PbO	.	.	4,05	
AgO	.	.	0,16	
Fe^2O^3	.	.	0,07	
SiO^2 u. Al^2O^3	.	.	1,58	
$3Cu^2O,SbO^3$	369	100,00	93,41	100,00

Nickelhaltiger Kupferglimmer. — Aus einem Kupfer von Goslar gewonnen. Nach der Behandlung des Kupfers mit verdünnter Salpetersäure entzieht man dem Kupferglimmer das beigemengte arsenhaltende Antimonoxyd, welches von dem im Kupfer enthalten gewesenen und durch die Salpetersäure zersetzten Antimonkupfer herrührt, durch ein Gemisch aus Salz- und Wein-Säure. So liefern 100 Th. sehr glimmeriges Kupfer 4,16 reinen Kupferglimmer. — Blassgrüngelbe, durchscheinende, stark glänzende, regelmäfsig 6seitige Blättchen, sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler färbend. Schmilzt nicht und verändert sich nicht beim Rothglühen. Gibt mit kohlensaurem Natron auf der Kohle ein sprödes weifses Metall, und beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd. — Löst sich in der äufsern Löthrohrflamme in Borax oder Phosphorsalz sogleich zu einem hellgrünen Glase auf. Wird von den Säuren kaum angegriffen, mit Ausnahme der concentrirten Salzsäure, welche ihn bei anhaltendem Kochen löst. Leitet man über 100 Th. glühenden Kupferglimmer Wasserstoffgas, so erhält man eine Menge Wasser, worin 18,19 Th. Sauerstoff. (Hierbei entgehen 2,55 Th. Glimmer, wie es scheint, der blofs Nickel und kein Kupfer haltende, der Zersetzung.) Der Rückstand ist zusammengesintert, hat aber noch die Form der Blättchen; er lässt sich durch Salpetersäure oder Chlor zersetzen; in beiden Fällen bleibt der reine Nickelglimmer unzersetzt zurück. Borchers (*Pogg.* 41, 335).

Nickelkupferglimmer.			BORCHERS	Oder:			BORCHERS.
7 Cu	224	36,10	34,27	7 CuO	280	45,13	44,28
5 Ni	147,5	23,77	23,36	5 NiO	187,5	30,21	30,61
1 Sb	129	20,79	20,53	SbO^3	153	24,66	25,11
15 O	120	19,34	18,19				
Unzersetzter Glimmer			2,55				
	620,5	100,00	98,90		620,5	100,00	100,00

Hiernach hält dieser Nickel-Kupferglimmer nicht Kupferoxydul, sondern Kupferoxyd. BORCHERS.

C. *Antimonigsaures Kupferoxyd.* — Blass grasgrün, wird durch Erhitzen pistaciengrün; erglimmt beim weiteren, und wird weifs; in Wasser unlöslich. BERZELIUS.

D. *Antimonsaures Kupferoxyd.* — Durch Fällen des Kupfervitriols mit antimonsaurem Kali. Blassgrünes Krystallmehl, welches beim Trocknen blaugrün, bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von 19,5 Proc. Wasser grünschwarz, und beim Glühen unter Erglimmen grünweifs wird, worauf es weder von Säuren, noch von Alkalien auf nassem Wege angreifbar ist. Auf der Kohle erhitzt, reducirt es sich leicht unter schwacher Verpuffung zu blassrothem Antimonkupfer. In Wasser unlöslich. BERZELIUS.

E. *Dreifach-Schwefelantimon-Halb-Schwefelkupfer.* — *Kupferantimonglanz.* — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 80 ohne i- und m-Flächen. $n^1 : n = 135° 12'$; $u^1 : u = 111°$; $u^1 : t = 129° 30'$; leicht spaltbar nach der sehr vorherrschenden t-Fläche, weniger nach p. [446] G. ROSE. Spec. Gew. 4,748; härter als Kalkspath; stark glänzend; bleigrau ins Eisenschwarze, von schwarzem Pulver. Verknistert vor dem Löthrohr schnell in Blättchen, schmilzt leicht, beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd und gibt zuletzt ein sprödes Metallkorn. Mit kohlensaurem Natron gibt er ein sprödes rothgraues Metallkorn, welches bei längerem Blasen zum Kupferkorn wird. ZINCKEN (*Pogg.* 35, 357).

	Kupferantimonglanz.		H. ROSE.
2 Cu	64	24,90	24,46
Sb	129	50,20	46,81
4 S	64	24,90	26,34
Pb	. .	. .	0,56
Fe	. .	. .	1,39
Cu^2S,SbS^3	257	100,00	99,56

F. *Fünffach-Schwefelantimon-Einfach-Schwefelkupfer.* — Man fügt zu der Lösung des Schlippe'schen Salzes eine unzureichende Menge von Kupfervitriol. Der Niederschlag entwickelt beim Erhitzen in der Retorte Schwefel, und lässt 80,98 Proc. geschmolzenen Rückstand, welcher wohl $3 Cu^2S,2SbS^3$ ist. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 226).

			RAMMELSBERG.
3 Cu	96	27,19	25,50
Sb	129	36,55	35,04
8 S	128	36,26	36,80
$3 CuS,SbS^5$	353	100,00	97,34

Wendet man bei der Fällung überschüssigen Kupfervitriol an, so erhält man in der Kälte einen Niederschlag von unbestimmten Verhältnissen, welcher aber beim Kochen des Gemisches, wie beim Blei, völlig zu grünschwarzem $8 CuS,SbO^5$ wird. Dieser Körper tritt an Kalilauge die Antimonsäure ab, während Einfach-Schwefelkupfer bleibt. Er schmilzt in der Retorte bei schwacher Glühhitze völlig, und liefert unter Entwicklung von schwefliger Säure und Verflüchtigung von Anti-

monoxyd eine schwarzgraue metallische Masse, welche = $6(Cu^2S),SbS^3$ zu sein scheint. RAMMELSBERG. [Die Zersetzung ist wohl folgende: $3(8\,CuS,SbO^5) = 2(6\,Cu^2S,SbS^3) + SbO^3 + 6\,SO^2$.]

G. *Antimon-Kupfer-Kalium.* — Man röstet 4 Th. Weinstein auf einem Scherben, bis 2 Th. übrig sind, und schmelzt diese mit 2 Th. Antimonpulver, 2 Kupferfeile und 1 Kohlenstaub 2 Stunden lang in einem stark ziehenden Windofen. — Die Legirung ist violett, von sehr blättrigem Bruche, wenig unter dem Hammer nachgebend, und verdampfbar. — Kleine Stücke derselben bewegen sich auf Quecksilber, welches mit wenig Wasser bedeckt ist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 21, 199).

Kupfer und Tellur.

A. *Tellur-Kupfer.* — Blassroth. BERZELIUS.

B. *Tellurigsaures Kupferoxyd.* — Zeisiggrüner, nicht in Wasser löslicher Niederschlag, der in der Hitze unter Wasserverlust schwarz wird, leicht schmilzt, und beim Erkalten zu einer schwarzen Masse von muschligem Bruche und grünbraunem Pulver erstarrt. Es wird vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Verpuffung zu blassrothem Tellurkupfer reducirt. [447] Es lässt sich mit 1 At. Kupferoxyd zu einer schwarzen Masse von erdigem Bruche zusammenschmelzen. BERZELIUS.

C. *Tellursaures Kupferoxyd.* — a. *Einfach.* — Voluminoser, schwach durchscheinender, seladongrüner Niederschlag. — b. *Zweifach.* — Der Niederschlag ist blasser grün. BERZELIUS.

D. *Zweifach-Schwefeltellurkupfer.* — $3\,CuS,TeS^2$. — Brauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, welcher bei der Destillation Schwefel entwickelt, und einen metallischgrauen Rückstand lässt. BERZELIUS.

Kupfer und Wismuth.

A. *Wismuth-Kupfer.* — Die Verbindung erfolgt schon unter dem Schmelzpuncte des Kupfers. Das Gemisch von 1 Th. Kupfer und 2 Wismuth dehnt sich erst ziemlich lange nach dem Erstarren aus. Das Gemisch von 1 Th. Kupfer und 4 Wismuth treibt sogleich beim Erstarren Warzen und Kugeln heraus, ist schön roth und grofsblättrig, hält aber zwischen den Blättern kleine Kugeln eingeschlossen. MARX (*Schw.* 58, 470). — Bei kleinen Mengen von Wismuth bleibt das Kupfer in der Kälte ductil; aber es wird beim Schmieden bald so hart und spröde, dass es wieder geglüht werden muss, und schon bei 0,6 Proc. Wismuth erhält es beim Schmieden in der Glühhitze Kantenrisse. KARSTEN.

B. *Schwefel-Wismuthkupfer.* — *Kupferwismuthglanz* oder *Wismuthkupfererz.* — In undeutlichen Säulen und strahlig; weich und milde; licht bleigrau, von schwarzem Pulver. — Gibt beim Erhitzen in einer offnen Röhre Schwefel und ein weifses Sublimat, und kommt dann ins Kochen. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr unter gelbem Beschlag der Kohle. Liefert mit kohlensaurem Natron ein grofses Kupferkorn. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. Die folgende Analyse lässt keine Berechnung zu:

	Klaproth.
Cu	34,66
Bi	47,24
S	12,58
	94,48

Kupfer und Zink.

A. *Kupfer-Zink.* — *Messing, Tombak, Pinchbeck, Prinzmetall, Similor, Mannheimer Gold, Aurum mosaicum,* je nach dem Verhältnisse und der Reinheit. — 1. Man fügt das Zink zum schmelzenden Kupfer, wobei einige Explosion und Umherschleudern der Masse erfolgt. Berzelius, A. Vogel (*J. pr. Chem.* 6, 344). Oder man bringt in einen verschlossenen Tiegel zu unterst das Zink, darüber das verkleinerte Kupfer. Bei Messing 7 Th. Kupfer [448] auf 3 Th. Zink. Immer verbrennt ein Theil des Zinks. Die Schmelzung wird in Tiegeln vorgenommen, von welchen sich gewöhnlich 7 in einem runden Windofen befinden. — 2. Man glüht verkleinertes Kupfer mit Zinkoxyd und Kohlenstaub. Bei dieser älteren Messingbereitungsweise wird gerösteter natürlicher Galmai oder Ofengalmei mit Kohlenstaub und zerschnittenem oder granulirtem Kupfer in verschlossenen Tiegeln geglüht. — 3. Kupfer, in der Glühhitze den Dämpfen des Zinks ausgesetzt, wird von diesen durchdrungen, ohne seine Form zu verlieren. Zur Bereitung der *Lyoner Tressen* setzt man glühende Kupferstangen dem Dampfe des Zinks aus, bis sie oberflächlich in Messing verwandelt sind, und zieht sie dann zu Draht aus. Eine Kupfermünze, über ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohlenstaub in einen Tiegel gebracht und mäfsig geglüht, wird zu Messing ohne Verwischung des Gepräges. — 4. Durch Fällung. — In England wird *unächter Golddraht* bereitet durch Kochen von, mit Salpetersäure gereinigtem Kupferdraht mit Salzsäure, Weinstein und einem Gemisch von 1 Th. Zink und 12 Quecksilber. (*Gilb.* 49, 301). — Beim Fällen des in 20 Th. Wasser gelösten Kupfervitriols durch Zink sind nach Bucholz und Meissner (*N. Tr.* 3, 2, 87) die zuerst niederfallenden schwarzen Flocken Kupferzink.

Das Kupfer wird durch wenig Zink blasser roth und gelbroth durch mehr Zink gelb, und zwar bei gleichen Theilen am lebhaftesten durch noch mehr Zink weifs. Lewis. — Das Kupferzink ist bei gewissen Verhältnissen in der Kälte ductiler als reines Kupfer, aber in der Glühhitze meistens spröde. — Sehr kleine Mengen von Zink vermindern nicht die Ductilität des Kupfers in der Kälte, nur dass es beim Schmieden schneller hart und spröde wird, und daher öfters ausgeglüht werden muss; aber schon 0,6 Proc. Zink bewirken, dass das Kupfer beim Schmieden in der Glühhitze Kantenrisse bekommt. Karsten. — Am ductilsten ist die Legirung von 84,5 Proc. Kupfer und 15,5 Zink (Tombak) und die von 71,5 Kupfer und 28,5 Zink (Messing). Bei gleichem Gewicht beider Metalle erhält das Gemisch beim Walzen Risse. Bei überwiegendem Zink ist es spröde, und zwar am meisten bei 1 At. Kupfer auf $1^1/_2$ bis 2 At. Zink. Karsten. — Kleine Mengen von Blei vermindern die Ductilität des Gemisches, Zinn erhöht seine Härte. Karsten.

Alle Gemische, welche nicht über 50 Proc. Zink halten, zeigen in der einfachen galvanischen Kette und gegen Säuren das Verhalten des Kupfers, und sie fällen nicht die Kupfersalze. Aber Legirungen mit überwiegendem Zink zersetzen die Kupfersalze und verwandeln sich in

ganz reines Kupfer, und sie lösen sich vollständig in Säuren, welchen das Kupfer für sich widersteht, um so schneller, je mehr das Zink vorwaltet. Ist hierbei die Säuremenge ungenügend, so schlägt sich das zuerst mit gelöste Kupfer wieder nieder, und die Flüssigkeit hält bloſs Zink. KARSTEN. — Messing wird beim Reiben mit Salzsäure roth, weil sie vorzugsweise das Zink löst, und umgekehrt weiſs beim Reiben mit Ammoniak, welches das Kupfer auszieht. BERZELIUS.

[449] Eigenschaften des Kupferzinks nach MALLET (*Dingl. polyt. J.* 85, 378). — 1 At. Kupfer ist = 31,6, und 1 Zink = 32,3 genommen.

At. Cu	At. Zn	Proc. Cu	Spec. Gew.	Farbe.	Bruch.	Cohäsion.	Dehnbark.	Härte.	Schmelzbarkeit.
1	0	100	8,667	r. . .	. .	24,6	8	22	15
10	1	90,72	8,605	r.g.	gr.k.	12,1	6	21	14
9	1	98,80	8,607	r.g.	f.k.	11,5	4	20	13
8	1	88,60	8,633	r.g.	f.k.	12,8	2	19	12
7	1	87,30	8,587	r.g.	f.k.	13,2	0	18	11
6	1	85,40	8,591	g.r.	f.f.	14,1	5	17	10
5	1	83,02	8,415	g.r.	f.f.	13,7	11	16	9
4	1	79,65	8,448	g.r.	f.f.	14,7	7	15	8
3	1	74,58	8,397	blassg.	f.f.	13,1	10	14	7
2	1	66,18	8,299	hochg.	f.f.	12,5	3	23	6
1	1	49,47	8,230	hochg.	gr.k.	9,2	12	12	6
1	2	32,85	8,263	dunk.g.	gr.k.	19,3	1	10	6
8	17	31,52	7,721	silb.w.	m.	2,1	s. spr.	5	5
8	18	30,36	7,836	silb.w.	gl.m.	2,2	s. spr.	6	5
8	19	29,17	7,019	hellgr.	m.	0,7	s. spr.	7	5
8	20	28,12	7,603	aschgr.	gl.	3,2	spr.	3	5
8	21	27,10	7,058	hellgr.	m.	0,9	spr.	9	5
8	22	26,24	7,882	hellgr.	m.	0,8	s.spr.	8	5
8	23	25,39	7,443	aschgr.	f.k.	5,9	wen.d.	1	5
1	3	24,50	7,449	aschgr.	f.k.	3,1	s. spr.	2	4
1	4	19,65	7,371	aschgr.	f.k.	1,9	spr.	4	3
1	5	16,36	6,605	dunk.gr.	f.k.	1,8	spr.	11	2
0	1	0	6,895	. .	. .	15,2	. .	23	1

Bei *Farbe* bedeutet *r.* roth, *g.* gelb, *gr.* grau, *silb.w.* silberweiſs. — Bei *Bruch* bedeutet *gr.k.* grobkörnig, *f.k.* feinkörnig, *f.f.* feinfaserig, *m.* muschlig, *gl.* glasig. — Die Zahlen unter Cohäsion zeigen das zum Zerreiſsen einer 1 Quadratzoll dicken Stange nöthige Gewicht in Tonnen an. — Bei *Dehnbarkeit* bedeutet *spr.* spröde, *s. spr.* sehr spröde, *wen d.* wenig ductil. — Die *Dehnbarkeit* ist bei 15,5° bestimmt. Bei *Härte* drückt die Zahl 1 das Maximum aus. — Die Verbindung $ZnCu^5$ ist Prinzmetall oder Bathmetall; $ZnCu^4$ ist deutsches und holländisches Messing; $ZnCu^3$ ist gewalztes Messingblech; — $ZnCu^2$ ist englisches Messing; ZnCu ist deutsches Messing; Zn^2Cu ist deutsches Messing für Uhrmacher. MALLET.

Gebräuchliche Legirungen von Kupfer und Zink:

a. *Tombak.* — Durch Zufügen des Zinks zum schmelzenden Kupfer erhalten. Blass gelbbroth, sehr ductil. Hält 84,5 Proc. Kupfer auf 15,5 Zink. KARSTEN (*Pogg.* 46, 160; auch *J. pr. Chem.* 16, 375). Das *unächte Blattgold* ist Tombak in Blättchen von $^1/_{52900}$ Zoll Dicke.

	a	b	c	d
Zn	15,5	15,38	16,0	17,5
Cu	84,5	83,08	82,5	82,5
Sn	. .	1,54	1,5	
	100,0	100,00	100,0	100,0

a. Käuflicher Tombak. KARSTEN. — b. Antike Armspange aus einem Grabe bei Naumburg; — c. elastische Fibula mit Zunge, nach römischer Art, aus einem

Grabe bei Königsberg; — d. antike Kette, bei Ronneburg gefunden. GÖBEL (*Schw.* 60, 407. — Die Formel: $ZnCu^5$ gibt 16,67 Proc. Zink auf 83,34 Proc. Kupfer.

Pinschbeck, Prinzmetall, Similor und *Mannheimer Gold* sind ähnliche Gemische, in welchen das Verhältniss noch nicht ermittelt wurde. — Aeltere Angaben: Für Pinschbeck: 18 Th. Kupfer, 1 Messing und 1 Zink. — Für Prinzmetall: 6 Th. Kupfer, 1 Zink. — Für Similor: [450] 5 Th. Kupfer, 1 Zink, oder 82 Kupfer, 10 Zink, 8 Zinn. Für Mannheimer Gold: 4 Th. Kupfer, 1 Zink.

b. *Messing.* — Theils durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink, theils durch Glühen von Kupfer mit Zinkoxyd und Kohle erhalten. Je reiner das Kupfer, um so mehr darf man Zink zufügen (1 bis $2^1/_2$ Proc. weiter), ohne der Ductilität zu schaden. KARSTEN. Von 7,8 bis 8,4 spec. Gew. In der Kälte sehr dehnbar, in der Glühhitze spröde.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Zn	28,5	27,6	28,15	27,63	29,26	27,45	29,9	31,80	35,30
Cu	71,5	71,0	71,36	71,89	70,29	70,16	70,1	65,80	61,59
Sn	. .	Spur	. .	0,85	0,17	0,79	Spur	0,25	0,25
Pb	. .	1,3	. .	. .	0,28	0,20	. .	2,15	2,86
	100,0	99,9	99,51	100,37	100,00	98,60	100,0	100,00	100,00

a ist käufliches Messing von unbekannter Herkunft. KARSTEN. — b dessgl. REGNAULT. — c ist Messing von Neustadt Eberswalde. KUDERNATSCH (*Pogg.* 37, 575). — d Messing von Augsburg; e aus England; f von Heegermühle. LAVATER (*J. pr. Chem.* 3, 198). — g Messing von Romilly, sehr dehnbar, aber zu zäh zum Drechseln; h von Stollberg; i von unbekannter Herkunft. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 5, 321; auch *Schw.* 21, 350). — Die Formel: Zn^2Cu^5 gibt 28,57 Proc. Zink auf 71,43 Proc. Kupfer.

c. *Mosaisches Gold.* — Man schmelzt gleiche Theile Kupfer und Zink in einem Tiegel bei möglichst niedriger Hitze unter Umrühren zusammen, fügt hierzu noch Zink in kleinen Antheilen, bis die Farbe des schmelzenden Gemisches durch Messinggelb, Purpurroth und Violett hindurchgegangen und völlig weifs geworden ist. Nach dem Ausgiefsen in die Form und nach dem Erkalten zeigt es die Farbe des Ducatengoldes, und läuft an der Luft selbst in der Nähe des Meeres fast gar nicht an. Das Gemisch hält auf 100 Th. Kupfer 52 bis 55 Th. [nicht mehr ?] Zink. HAMILTON u. PARKER (*Edinb. J. of Sc.* 1826; auch *Schw.* 48, 151; auch *Pogg.* 8, 78).

d. *Messingschlagloth.* 2 Th. Messing auf 1 Zink, oder wenn es ductiler sein soll: 6 Th. Messing, 5 Silber und 2 Zink.

B. *Kohlensaures Kupfer-Zinkoxyd.* — *Aurichalcit.* — Schwärzt sich beim Erhitzen unter Wasserverlust. Beschlägt in der innern Flamme die Kohle mit Zinkoxyd; gibt mit kohlensaurem Natron und Borax ein Kupferkorn. Löst sich in Salzsäure leicht unter Brausen. BÖTTGER (*Pogg.* 48, 495).

	Aurichalcit.		BÖTTGER.	
3ZnO	120	44,28	45,84 bis	45,62
2CuO	80	29,52	28,19	28,36
$2CO^2$	44	16,23	16,06	16,08
3HO	27	9,97	9,95	9,93
5(ZnO; CuO), $2CO^2$ + 3 Aq	271	100,00	100,04	99,99

C. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd.* — Krystallisirt bei vorwiegendem Zinkvitriol in der Gestalt des Eisenvitriols mit 7 At. Krystallwasser, und bei vorwiegendem Kupfervitriol in der Gestalt dieses Salzes mit 5 At. Wasser. MITSCHERLICH. — Der Kupfervitriol löst sich sehr langsam in gesättigter Zinkvitriollösung, aber der Zinkvitriol reichlich in gesättigter Kupfervitriollösung;

in beiden Fällen [451] verwandelt sich der ungelöst bleibende Theil des zugesetzten Salzes in Doppelsalz. KARSTEN.

D. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali.* — Wird wie das schwefelsaure Kupferoxyd-Bittererde-Ammoniak erhalten (III, 435). Blassblaue Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. BETTK.

Krystallisirt $(KO,SO^3 + ZnO,SO^3 + 6Aq) + (KO,SO^3 + CuO,SO^3 + 6Aq)$.

			BETTK.
2KO	94,4	21,34	21,60
ZnO	40	9,04	8,80
CuO	40	9,04	8,50
$4SO^3$	160	36,17	35,66
12HO	108	24,41	25,44
	442,4	100,00	100,00

Kupfer und Kadmium.

Kupfer-Kadmium. — Durch Zusammenschmelzen. — Hellgelbweifs, sehr spröde, von feinkörnig schuppigem Gefüge; enthält 54,29 Th. Kupfer auf 45,71 Kadmium, welches in der Schmelzhitze des Kupfers völlig verdampft. Schon eine kleine Menge Kadmium macht das Kupfer spröde. STROMEYER.

Kupfer und Zinn.

A. *Kupfer-Zinn.* — Die Waffen der Alten bestanden zum Theil aus *Bronze*, einem Gemisch von viel Kupfer und wenig Zinn. — Durch Zusammenschmelzen, meistens im Flammofen; wofern man nicht rührt, bilden sich leicht 2 Schichten von verschiedenem Verhältnisse der Bestandtheile. Die Verbindung gleicher Theile erfolgt ohne Feuerentwicklung. GEHLEN.

Eigenschaften des Kupferzinns nach MALLET (*Dingl. polyt. J.* 85, 378).
1 At. Kupfer ist = 31,6 und 1 At. Zinn = 58,9 genommen.

	At. Cu : Sn	Proc. Cu	Spec. Gew.	Farbe.	Bruch.	Cohäsion.	Dehnbark.	Härte.	Schmelzbarkeit.
	1 : 0	100	8,607	. .	. .	24,6	1	10	16
a	10 : 1	84,29	8,561	r.g.	f.k.	16,1	2	8	15
b	9 : 1	82,81	8,462	r.g.	f.k.	15,2	3	5	14
c	8 : 1	81,10	8,459	g.r.	f.k.	17,7	4	4	13
d	7 : 1	78,97	8,728	g.r.	gl.m.	13,6	5	3	12
e	6 : 1	76,29	8,750	blassr.	gl.	9,7	spröde	2	11
f	5 : 1	72,80	8,575	blassr.	m.	4,9	spröde	1	10
g	4 : 1	68,21	8,400	aschgr.	m.	0,7	bröck.	6	9
h	3 : 1	61,69	8,539	dunk. gr.	blättr. k.	0,5	bröck.	7	8
i	2 : 1	51,75	8,416	grauw.	gl.m.	1,7	spröde	9	7
k	1 : 1	34,92	8,056	weisser	blättr.k.	1,4	spröde	11	6
l	1 : 2	21,15	7,387		gl.k.	3,9	spröde	12	5
m	1 : 3	15,17	7,447	noch weisser	gl.k.	3,1	spröde	13	4
n	1 : 4	11,82	7,472	noch weisser	gl.bl.	3,1	8, zäh	14	3
o	1 : 5	9,68	7,442	noch weisser	erdig.	2,5	6, zäh	15	2
	0 : 1	0	7,291	. .	. .	2,7	7	16	1

Wegen der Abkürzungen und der Bedeutung einiger Ausdrücke vgl. die nach der Tabelle (III, 450) folgenden Bemerkungen. — a, b und c ist Stückgut; d ist hartes Messing für Zapfenlager; e bis i ist Glockengut; k und l ist Glockengut für kleine Glocken; m, n und o ist Spiegelmetall. MALLET.

[452] a. Kupfer, welches sehr wenig Zinn hält, in der Kälte geschmiedet, wird bald so hart und spröde, dass es wieder ausgeglüht werden muss. KARSTEN.

b. 32 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Widersteht der auflösenden Kraft der Salzsäure viel mehr, als reines Kupfer, und eignet sich daher zum Decken der Schiffe. MUSHET (*Phil. Mag. J.* 6, 444).

c. 19 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Goldgelb, hart, geschmeidig.

d. 8 bis 11 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Gelb und wenig geschmeidig *Stückgut*, *Kanonenmetall*. Das beste Verhältniss scheint zu sein: 9 Th. Kupfer auf 1 Zinn. — Das Gemisch von 11 Th. Kupfer und 1 Zinn erscheint nach langsamem Abkühlen dem unbewaffneten Auge gleichartig; aber unter der Linse zeigt es sich aus gestrickten Flächen einer röthlichen Legirung bestehend, welcher eine weifse beigemengt ist. Lässt man es rascher erstarren, durch Ausgiefsen in dicke eiserne Formen, so erhält man ein, auch unter der Linse, völlig gleichartiges Gemisch; kühlt man es nach anhaltendem starken Rothglühen schnell in Wasser ab, so bleibt es gleichartig; lässt man es dagegen nach anhaltendem Rothglühen langsam erkalten, so wird es ungleichartig, wie das nach dem Schmelzen langsam erstarrte Gemisch. Also zerfällt das in der Schmelzhitze und auch noch in starker Rothglühhitze gleichartige Gemisch bei langsamem Abkühlen in 2 verschiedenen Legirungen. Bei der grofsen Masse einer Kanone lässt sich auch durch Formen, welche die Wärme gut ableiten, keine so rasche Abkühlung bewirken, dass das Gemisch nicht dennoch in die 2 Legirungen zerfällt, von welchen die kupferreichere zuerst erstarrt, während die zinnreichere theils in die Höhe getrieben wird, theils sich in die Formmasse zieht, 82,3 Proc. Kupfer auf 17,7 Zinn haltend. KARSTEN (*Schw.* 65, 387).

e. 6,25 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Dichtestes Gemisch, von 8,87 spec. Gewicht. BRICHE.

f. 4 bis 5 Th. Kupfer auf 1 Zinn: *Glockengut*, *Glockenspeise*. Gelbgrau, und, nach dem Glühen langsam abgekühlt, sehr hart, schwierig zu feilen, klingend, spröde, von feinkörnigem Bruche; nach dem Glühen, durch Wasser rasch abgekühlt, weich, leicht zu feilen und zu drehen, worauf es sich durch Glühen und langsames Abkühlen wieder härten lässt. *Gong-Gongs*, beim Anschlagen tönende Becken der Chinesen. DARCET (*Gilb.* 56, 104; ferner *Ann. Chim. Phys.* 54, 331). Lässt sich bei einer der Glühhitze nahen Hitze schmieden. WOLLASTON (*Gilb.* 56, 106). — Das geschmolzene Gemisch von 4 Th. Kupfer und 1 Zinn zeigt nach sehr langsamem Erkalten auf der Oberfläche ein gestricktes Ansehen, einen schmutzigweifsen dichten Bruch und grofse Sprödigkeit. Nach dem Ausgiefsen in kalte eiserne Formen zeigt es dieselben Eigenschaften; aber, nach längerem schwachen Rothglühen in kaltem Wasser abgekühlt, wird es gelbweifs und dehnbar. Man sieht während des Glühens, wenn es etwas zu stark ist, weifse Perlen einer zinnreicheren Legirung ausschwitzen, welche bei stärkerem Erhitzen, so wie das Gemenge in Fluss kommt, verschwinden. Also scheint das Gemisch nahe unter seinem Schmelzpunct in 2 Legirungen zu zerfallen, welche bei langsamem Abkühlen wieder zu der spröden Legirung zusammengehen, aber bei rascherem geschieden bleiben. KARSTEN.

g. 3 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Rothweifs, sehr spröde, von 8,879 spec. Gewicht. CHAUDET. Liefert mit wenig Arsen ein Spiegelmetall. LITTLE.

[453] h. 2 Th. Kupfer auf 1 Th. Zinn: Stahlgrau, sehr hart. Bleibt auch beim langsamen Abkühlen nach dem Schmelzen gleichartig. KARSTEN. — 2 Th. Kupfer liefern mit 1 Zinn und $^1/_{16}$ Arsen ein Spiegelmetall; eben so 64 Th. Kupfer, 33 Zinn, 2,5 Arsen und 8 Messing. LITTLE.

i. 1 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Bläulichweifs, wie Zink, ein wenig hämmerbar, nicht sehr hart, von 8,468 CHAUDET, 8,79 BRICHE, spec. Gewicht. Bleibt beim raschen und beim langsamen Erstarren gleichartig. KARSTEN.

k. 1 Th. Kupfer auf 2 Zinn: Weifs, spröde. Gleichartig, auch nach langsamem Erstarren. KARSTEN.

l. 1 Th. Kupfer auf 3 Zinn: Bläulichweifs, zeigt krystallisches Ansehen und fasrige Textur, bekommt unter dem Hammer Risse; von 7,843 spec. Gewicht. CHAUDET.

m. 1 Th. Kupfer auf 3,6 Zinn = $CuSn^2$. — In einem verzinnten Kessel hatten sich regelmäfsig 6seitige Säulen gebildet, schwierig nach p spaltbar. MILLER (*Phil. Mag. J.* 6, 107). Gelblichgrünlichweifs, glänzend, ductil, von 7,53 spec. Gew., in der Glühhitze schmelzend, durch verdünnte Salpetersäure langsam, durch concentrirte stark angreifbar, in kochender Salzsäure rasch löslich. ROTH (*Pogg.* 36, 478).

			ROTH.
Cu	32	21,33	21,88
Sn^2	118	78,67	77,63
$CuSn^2$	150	100,00	99,51

n. 1 Th. Kupfer auf 10 Zinn: Lässt sich strecken, bekommt jedoch unter dem Hammer Risse; von 7,472 spec. Gewicht. CHAUDET.

Kochende Salzsäure löst aus diesen Gemischen Zinn auf, und lässt eine Verbindung von viel Kupfer mit wenig Zinn zurück. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 7, 275).

Antike und andere Gemische:

	a	b	c	d	e	f
Sn	12	22,02	19,66	26,74	26,0	19,5
Cu	88	77,60	80,27	73,00	71,0	80,5
Zn	.	.	.	.	1,8	
Fe	.	.	.	.	1,2	
	100	99,62	99,93	99,74	100,0	100,0

a. Bronze von celtischen Gefäfsen, Schwerdtern und Speeren. CLARKE (*Ann. Phil.* 7, 73). — b. Pfeilspitze aus einem ägyptischen Grabe. — c. Gegossener Sarg vom Altai, an der chinesischen Gränze. — d. Ein anderer Sarg. GÖBEL (*Schw.* 60, 407). — e. Alte Glocke zu Rouen, genannt: *Cloche d'argent.* GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* 50, 205). — f. *Gong* der Chinesen. THOMSON (*Ann. Phil.* 2, 209).

B. *Zinnsaures Kupferoxydul.* — Die Lösung des Einfach-Chlorzinns in Kalilauge gibt mit salpetersaurem Kupferoxyd einen grüngelben Niederschlag, der bei abgehaltener Luft gelb, dann zu rothem gewässerten zinnsauren Kupferoxydul wird. Dieses geht an der Luft in Kupferoxydhydrat und Zinnoxydhydrat [oder in zinnsaures Kupferoxyd?] über. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 19, 129).

[454] C. *Zinnsaures Kupferoxyd.* — Zinnsaures Kali schlägt aus Kupferoxydsalzen grünes $CuO,SnO^2 + 3Aq$ nieder. MOBERG.

Gemische, welche neben Kupfer und Zinn noch Antimon, Wismuth oder Zink halten:

	Pewter.	Hartes Messing.	Antiker Draht.	Antike Waffe.	Bronze für Gusswaaren.	
	a	b	c	d	e	f
Zn	.	10,5	7,50	.	17,2	5,50
Sn	88,50	8,0	4,78	8,02	2,9	2,00
Cu	3,54	80,0	86,66	83,76	78,5	91,25
Bi	0,88	.	Ag 1,06	.	Pb 1,4	1,25
Sb	7,08	.	.	8,22		
	100,00	98,5	100,00	100,00	100,0	100,00

a. Die bessere Art von *Pewter* (vgl. III, 96), bei welcher man auf 100 Th. Zinn 8 Antimon, 4 Kupfer und 1 Wismuth nimmt. — b. Dient für die Blätter, welche von den Cylindern, mittelst deren man den Kattun druckt, die überflüssige Farbe wegnehmen. BERTHIER. — c. Draht aus einem lievländischen Grabe. GÖBEL. — d. Aus einem Hünengrabe bei der Bergruine Henneberg im Meiningschen. FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 27, 338). — e. Bronze für Gusswaaren, welche vergoldet werden sollen; — f. für andere. Nach MITSCHERLICH.

Kupfer und Blei.

A. *Kupfer-Blei.* — Durch Zusammenschmelzen in starker Rothglühhitze und rasches Abkühlen, um die Trennung in 2 Legirungen zu hindern. — Röthlichgrau, wenig streckbar, oder spröde. Scheint ein Gemenge zu sein von einer kupferreichern strengflüssigern und von einer bleireichern leichtflüssigern Verbindung, welche letztere beim schwachen Erhitzen ausfliefst. *Saigerung.* — Erhitzt man das Gemisch mit Vitriolöl und unterbricht die Wirkung zur rechten Zeit, so ist alles Kupfer angegriffen, und das Blei ist unversehrt. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 140). — Kleine Mengen Blei vermindern sowohl in der Kälte als in der Glühhitze die Ductilität des Kupfers. Bei 0,1 Proc. Blei ist das Kupfer noch zu gewöhnlichen Zwecken brauchbar, aber nicht für feine Bleche und Drähte; bei 0,3 Proc. Blei ist es noch besser kalt als heifs zu bearbeiten, wo es sogleich Kantenrisse erhält; bei 1 Proc. ist es völlig unbrauchbar. KARSTEN.

B. *Kupferoxydul-Bleioxyd.* — Das Bleioxyd lässt sich mit Kupferoxydul zusammenschmelzen. Diese Verbindung entsteht auch: 1. Wenn man Kupferoxyd mit einer angemessenen Menge Blei zusammenschmelzt; bei überschüssigem Blei bildet sich zugleich eine Verbindung von Blei mit wenig Kupfer; — 2. wenn man Kupfer mit Bleioxyd schmelzt, unter gleichzeitiger Bildung von Kupferblei; doch wird auch bei sehr überschüssigem Kupfer nicht alles Blei reducirt. In diesen Fällen tritt etwa vorhandenes Silber völlig in das Kupferblei. KARSTEN (*Schw.* 66, 395).

C. *Kupferoxyd-Bleioxyd.* — Entsteht als eine dunkle geschmolzene Masse bei der Cupellation kupferhaltenden Silbers mit Blei.

D. *Schwefelkupferblei.* — a. 1 Th. Bleiglanz, mit 1 Th. Halb-Schwefelkupfer im Kohlentiegel weifsgeglüht, liefert eine schwarze, strahlige, dem Halb-Schwefelkupfer ähnliche Masse. — b. Bei 1 Th. Bleiglanz auf 3 Halb-Schwefelkupfer [455] zeigt das Gemisch eine ähnliche Textur, wie der Bleiglanz. FOURNET. — c. Kupfer, auch in grofsem Ueberschuss angewandt, entzieht dem Bleiglanz beim Zusammenschmelzen nicht allen Schwefel, sondern bildet jedesmal Kupferblei und eine Verbindung von Schwefelkupfer mit Schwefelblei. KARSTEN.

E. *Unterschwefligsaures Kupferoxyd-Bleioxyd?* — Unterschwefligsaures Bleioxydkali gibt mit essigsaurem Kupferoxyd einen hellgrünen Niederschlag, der an der Luft dunkelbraun wird, und beim Erhitzen in der Retorte in Wasser, schweflige Säure und einen schmelzenden, dann erstarrenden Rückstand von rother Oberfläche zerfällt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hält Kupfer und Blei und schwärzt sich beim Erhitzen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 314).

F. *Selen-Kupferblei.* — a. 4PbSe,CuSe. — Spec. Gew. 7,4 bis 7,45. Röthlichbleigrau, von grauschwarzem Pulver. Verknistert stark beim Erhitzen im Glasrohr, und schmilzt unter Sublimation von Selen zu einer braungelben Flüssigkeit, welche bei längerem Erhitzen zu einer schwarzen aufgeblähten Masse erstarrt. Verbreitet auf der Kohle einen braunrothen Rauch mit starkem Selengeruch, und schmilzt, die Kohle erst metallisch, dann durch Bleioxyd gelb beschlagend, zu einer schwarzen Schlacke. Gibt mit Borax ein blassgrünes Glas und ein geschmeidiges, bleihaltendes Metallkorn. Verhält sich gegen Salpetersäure wie b. KERSTEN (*Pogg.* 46, 265).

			Kersten (von Tannglasbach).
4Pb	416	64,20	63,82
Cu	32	4,94	4,00
5Se	200	30,86	29,35
Ag	.	. . . . .	0,07
Fe u. S	.	. . . . .	Spur
Quarz	.	. . . . .	2,06
	648	100,00	99,30

b. 2PbSe,CuSe. — *Selenkupferblei* der Mineralogen. — Das von Tilkerode: Derb, von 7,0 spec. Gew. und feinkörnigem, sich theils ins Muschlige, theils ins Ebene neigenden Bruche. Lichter blaugrau, und schwächer glänzend, als Selenblei; oft messinggelb oder violett angelaufen; von grauem Pulver. — Schmilzt, in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, unter Sublimation von Selen und seleniger Säure, zu einer, von geschmolzenem gelblichen Bleioxyd umgebenen, schwarzen Schlacke. Zinken (*Pogg.* 3, 275). Gibt beim Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre kein Sublimat von Selen. H. Rose (*Pogg.* 3, 290). — Das von Tannenglasbach: Zeigt, wie es scheint, hexaedrische Blätterdurchgänge; von 6,96 bis 7,04 spec Gew.; kleinkörnig, dem körnigen Bleiglanz sehr ähnlich, nur dunkler bleigrau; von grauschwarzem Pulver. Verknistert schwach beim Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre, und sublimirt Selen (nach anhaltendem starken Glühen 4,7 Proc., also die Hälfte des dem Kupfer angehörigen Selens betragend, bläht sich auf, schmilzt zu einer durchscheinenden, nach dem Erkalten schwarzen, an den Rändern gelben Masse, welche bei längerem Glühen erstarrt und auf der Oberfläche kupferrothe Puncte zeigt. Entwickelt beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre auch einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure, und gibt ein Sublimat von Selen, welches dann in selenige Säure übergeht. Auf der Kohle verbreitet es einen braunrothen Rauch mit starkem Selengeruch, gibt einen schwarzgrauen glänzenden und später, der Probe näher, einen gelben Beschlag, und lässt eine schwarze, stellenweise kupferrothe Schlacke. Färbt in der innern Flamme den Borax beryllgrün, und liefert ein graues, geschmeidiges Metallkorn. Löst sich in kalter, mäfsig starker Salpetersäure mit grünblauer Farbe, unter Ausscheidung von Selen. Kersten.

[456] *Selenkupferblei.*			H. Rose.				Kersten.
2Pb	208	57,78	59,67	bis	57,13		53,74
1Cu	32	8,89	7,86	„	9,55		8,02
3Se	120	33,33	29,96				30,00
Fe	.	. . .	0,33			Ag	0,05
Fe u. Pb	.	. . .	0,44			Fe^2O^3	2,00
Unzersetztes Erz	.	. .	1,00			S	Spur
						Quarz	4,50
	360	100,00	99,26				98,31

c. PbSe,CuSe. — *Selenbleikupfer* der Mineralogen. — Findet sich in kleinen Trümmern; von 5,6 spec. Gew., sehr milde, etwas geschmeidig. Auf frischem Bruche zwischen bleigrau und violett, oder ganz violett (die violetten Stücke entwickeln beim Erhitzen Selen-Quecksilber. H Rose). Verhält sich vor dem Löthrohr wie b, ist aber noch leichter schmelzbar. Zinken. Entwickelt beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre kein Selen. H. Rose.

Selenbleikupfer.			H. Rose (von Tilkerode).		
Pb	104	48,15	47,43	bis	50,27
Cu	32	14,81	15,45		14,23
2Se	80	37,04	34,26		
Ag	.	. . .	1,29		1,09
PbO u. Fe^2O^3	.	. . .	2,08		
	216	100,00	100,51		

Schmelzt man Selenblei mit Halb-Selenkupfer (durch heftiges Glühen von Kupfer mit Selen dargestellt) zusammen, so erhält man ein leichter schmelzbares

Gemisch, als Halb-Selenkupfer; dasselbe vermag noch mehr Selen aufzunehmen, ohne es beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen zu entwickeln. H. ROSE.

G. *Chromsaures Kupferoxyd-Bleioxyd.* — *Vauquelinit.* — X-System 2- u. 1-gliedrig. Sehr kleine Nadeln und tropfsteinartige Massen. Spec. Gew. 6,8 bis 7,2. Härter als Gyps. Demantglänzend, durchscheinend; schwarzgrün ins Olivengrüne, Zeisiggrüne und Gelbe; von zeisiggrünem Pulver. — Schwillt vor dem Löthrohr auf der Kohle etwas auf, schmilzt dann unter starkem Schäumen zu einer dunkelgrauen, metallglänzenden, mit kleinen Metallkörnern umgebenen, Kugel. Löst sich in kohlensaurem Natron auf Platindraht unter Brausen zu einem klaren grünen, nach dem Abkühlen trüben, gelben Glase. Wasser durch chromsaures Natron gelb färbend. Geht mit kohlensaurem Natron auf Kohle in dieselbe, und gibt beim Schlämmen Bleikörner. Löst sich, in kleiner Menge zu Borax gefügt, unter Brausen zu einem grünen Glase auf, welches, in der innern Flamme behandelt, beim Erkalten, je nach der Menge des Erzes, roth, undurchsichtig roth, oder schwarz wird; viel Erz bildet mit Borax sogleich eine schwarze Kugel. Verhält sich gegen Phosphorsalz, wie gegen Borax. BERZELIUS. — Gibt mit Salpetersäure eine dunkelgrüne Lösung und einen gelben Rückstand.

	Vauquelinit.		BERZELIUS (von Beresow).
2PbO	224	60,87	60,87
CuO	40	10,87	10,80
$2CrO^3$	104	28,26	28,33
	368	100,00	100,00

H. *Antimon-Kupferblei.* — Ein Letternmetall, vorzüglicher, als das gewöhnliche, zeigte sich aus 50 Proc. Blei, 22,23 Kupfer, 27,77 Antimon und einer Spur Eisen zusammengesetzt. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 18, 73).

I. *Schwefel-Antimonkupferblei.* — a. *Bournonit, Spiefsglanzbleierz* oder *Schwarzspiefsglanzerz.* — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 61 und gerad rectanguläre Säule, mit den Flächen a, y und i zugespitzt. [457] Von 5,7—5,8 spec. Gew. und von der Härte des Kalkspaths. Dunkelstahlgrau, von schwarzem Pulver. Gibt, in der offenen Röhre erhitzt, schweflige Säure und starken weifsen Rauch, von welchem sich ein Theil als nicht schmelzbares und verdampfbares antimonigsaures Bleioxyd an die untere Seite der Röhre anlegt, der andere als verflüchtigbares Antimonoxyd an den oberen Theil. Schmilzt auf der Kohle unter Rauchen, erstarrt bei längerem Erhitzen zu einer schwarzen Kugel, welche bei stärkerem Blasen die Kohle mit Bleioxyd beschlägt, und sich in eine Schlacke verwandelt, in welcher Flüsse viel Kupfer anzeigen, und welche sich nach Fortschaffung des Blei's durch kohlensaures Natron in ein Kupferkorn verwandeln lässt. BERZELIUS. — Gibt mit Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und Antimonoxyd eine blaue Lösung. Tritt an kochende Kalilauge einen Theil des Schwefelantimons ab.

	Bournonit.		H. ROSE.	SMITHSON.	KLAPROTH.		DUFRÉNOY.	
			a	b	c	d	e	f
2Pb	208	41,85	40,84	41,67	39,0	42,50	38,9	40,2
2Cu	64	12,88	12,65	13,33	13,5	11,75	12,3	13,3
Sb	129	25,95	26,28	25,00	28,5	19,75	29,4	28,3
6S	96	19,32	20,31	20,00	16,0	18,00	19,4	17,8
Fe	.	.	.	.	1,0	5,00		
	497	100,00	100,08	100,00	98,0	97,00	100,0	99,6

$2PbS,Cu^2S + SbS^3$; oder $4PbS,SbS^3 + 2Cu^2S,SbS^3$; oder $2(3PbS,SbS^3) + 3Cu^2S,SbS^3$.

a. Von Pfaffenberg am Harz; — b. von Huel-Boys; — c. aus Cornwall; — d. von Klausthal; — e. von Alais; — f. aus Mexico. — Der derbe Bournonit von Freiberg (Fr. August), von 5,752 spec. Gew., hält 0,122 Proc. Silber, und der krystallisirte von Beihülfe bei Freiberg, von 5,600 spec. Gew., hält 0,127 Proc. Silber. WEISSENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 224).

b. *Antimonkupferglanz* oder *prismatoidischer Kupferglanz*. — X-System 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 61, mit t- und l-Flächen; spaltbar nach t. Spec. Gew. 5,7 (5,782, SCHRÖTTER). Härter als Gyps. Schwärzlichbleigrau, von gleichem Pulver. MOHS. — Entwickelt, im Glasrohr erhitzt, Wasser, Schwefel und Schwefelarsen, und lässt eine rothbraune Schlacke. Schmilzt auf der Kohle unter Brausen und gelbem und weifsem Beschlag zu einem bleigrauen Metallkorn, welches, nach längerem Rösten, mit kohlensaurem Natron ein Kupferkorn gibt. SCHRÖTTER (*Zeitschr. Phys. Math.* 8, 284).

	Antimonkupferglanz.		SCHRÖTTER.		
2Pb	208	28,42	29,90	bis	26,42
4Cu	128	17,49	17,35		16,33
Sb	129	17,62	16,65		16,41
As	75	10,24	6,04		8,17
12S	192	26,23	28,60		28,60
Fe	.	.	1,40		1,31
HO	.	.	2,31		2,31
	732	100,00	102,25		99,55

$2PbS,4CuS,SbS^3,AsS^3$; oder $2PbS,AsS^3 + 4CuS,SbS^3$?

K. *Schwefel-Wismuthkupferblei.* — *Nadelerz.* — 6seitige Nadeln, der Länge nach spaltbar; von 6,12 KARSTEN, 6,757 FRICK spec. Gewicht. Weich und milde. Stahlgrau, von schwarzgrauem Pulver. — Gibt beim Erhitzen in offener Röhre schweflige Säure und einen weifsen Anflug, zu klaren Tropfen schmelzbar und zum Theil verdampfbar, und lässt ein Metallkorn, von geschmolzenem schwarzen Oxyd umgeben, welches beim Erkalten durchsichtig und grüngelb wird. Das Metallkorn gibt mit Flüssen schwache Kupferreaction, und liefert nach langem Blasen ein Kupferkorn. Auf Kohle schmilzt und raucht das Nadelerz, beschlägt sie gelb, und gibt ein dem Wismuth ähnliches [458] Metallkorn. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd und etwas Schwefel.

	Nadelerz.		FRICK.		JOHN.
2Pb	208	35,80	35,69 bis	36,05	24,32
2Cu	64	11,02	11,79	10,59	12,10
Bi	213	36,66	34,62	36,45	43,20
6S	96	16,52	16,05	16,61	11,58
Ni?	.	.	.	.	1,58
Te?	.	.	.	.	1,32
	581	100,00	98,15	99,70	94,10

Die Formel entspricht der des Bournonits (III, 457), nur dass Sb durch Bi vertreten ist.

L. *Kupfer-Blei-Zinn-Zink.* — a. Das *British bel Metal* hält 5,6 Proc. Zink, 10,1 Zinn, 4,3 Blei und 80,0 Kupfer. THOMSON (*Ann. Phil.* 2, 209). — b. *Bidderyware* in Indien wird erhalten durch Vereinigung von 2 Th. Zinn, 4 Blei und 16 Kupfer, und Zusammenschmelzen von 3 Th. dieses Gemisches mit 16 Th. Zink. WILKINS (*Ann. Phil.* 2, 471).

Kupfer und Eisen.

A. *Kupfer-Eisen.* — Die Vereinigung gelingt schwierig. — 100 Th. Kupfer lassen sich mit 1 bis 100 und mehr Th. Stabeisen zusammenschmelzen. Die Intensität der Kupferfarbe nimmt zu, bis die Mengen gleich sind; je mehr aber die Menge des Eisens die des Kupfers übertrifft, desto blasser wird das Gemisch auf dem Bruche. Das Gemisch von 2 Th. Kupfer und 1 Eisen hat grofse Festigkeit; bei mehr Eisen

nimmt die Härte zwar zu, aber die Festigkeit ab, und der Bruch wird dann blättrig. — Aus Kupferkiesen lassen sich solche Legirungen nach abweichenden Verhältnissen darstellen: Eine dieser Art zeigte sich aufsen kupferroth, von blassem gleichförmigen Bruche und magnetisch. Eine andere aufsen kupferroth ins Graue, von tief kupferrothem und blättrigem Bruche, magnetisch, mit eingemengten einzelnen Kupferkörnern und wenigen Eisenkörnern. Eine dritte war eisenfarbig, hart, von blättrigem Bruche, stark magnetisch, und zeigte einzelne Kupferkörner und viel Eisenkörner. Mushet (*Phil. Mag. J.* 6, 81). — Nach früheren Angaben ist das Kupfereisen grau, wenig dehnbar, strengflüssiger als Kupfer, und selbst beim Gehalt von nur $^1/_{10}$ Eisen magnetisch. — Die Rothbrüchigkeit des Eisens scheint bisweilen von beigemischtem Kupfer herzurühren.

B. *Kohlenstoff-Kupfereisen.* — Kohlenstoff erschwert die Verbindung von Eisen und Kupfer. Mushet. — Das Kupfer macht den Stahl schlechter, Faraday u. Stodart, und bei mehr als 2 Proc. spröde, Bréant. — a. 19 Th. Stahl, mit 1 Th. Kupfer zusammengeschmolzen, geben ein Gemisch von strahlig-krystallischer Oberfläche, härter als Gussstahl, aber nicht brauchbar, da es keine Schneide annimmt; das Kupfer lässt sich im Gemisch erkennen. — b. 10 Th. Stahl auf 1 Kupfer: Weniger krystallisch, hart und spröde, zeigt einige Kupferpuncte. — c. 5 Th. Stahl auf 1 Kupfer: Ist inniger gemischt, zeigt körnigen Bruch, und beim Feilen Kupferfarbe. — d. 3 Th. Stahl auf 1 Kupfer. — Ein Theil des Kupfers setzt sich unter den Stahl, und auch auf dem Bruche zeigen sich ausgeschiedene Kupfertheile. — Weifses Gusseisen verhält sich gegen Kupfer gleich dem Stahl, doch ist das Gemisch weniger innig, und es nimmt höchstens $^1/_{20}$ Kupfer auf, und graues Gusseisen noch weniger. Mushet.

[459] C. *Schwefel-Kupfereisen.* — a. *Buntkupfererz.* — Würfel und Cubooktaeder, undeutlich nach dem Oktaeder spaltbar. Spec. Gew. 4,9 bis 5,1. Von der Härte des Kalkspaths. Auf frischem Bruche zwischen Kupferroth und Tombakbraun, schnell bunt anlaufend; von grauschwarzem Pulver. — Entwickelt, bei abgehaltener Luft geglüht, keinen Schwefel; gibt in einer offenen Glasröhre viel schweflige Säure, kein Sublimat. Läuft auf der Kohle vor dem Löthrohr dunkel an, wird dann schwarz und beim Erkalten roth. Schmilzt leicht zu einem spröden Korn, welches nach hinreichendem Blasen magnetisch ist, und auf dem Bruche grauroth erscheint. Liefert, nach langem Rösten mit wenig Borax behandelt, ein Kupferkorn, und, nach völlig verjagtem Schwefel, mit kohlensaurem Natron getrennte Körner von Kupfer und von Eisen. Nach dem Rösten zeigt es mit Flüssen die Reactionen von Kupferoxyd und Eisenoxyd. Berzelius. Mit Salzsäure befeuchtet, färbt es die Löthrohrflamme blau.

Die Analysen des Buntkupfererzes geben keine gemeinschaftliche Formel. Entweder sind verschiedene Arten von Buntkupfererz zu unterscheiden, oder es ist anzunehmen, dass es nur eine Art gibt, etwa Fe,3Cu,3S (da das krystallisirte Erz diese Zusammensetzung zeigt), die aber durch Beimischung verschiedener Mengen von Halb-Schwefelkupfer, Kupferkies u. s. w. in ihrer Mischung verändert wird. Die Analysen entsprechen folgenden Berechnungen:

	At.		I	a	At.		II	b
Fe	4	112	17,95	17,36	1	28	16,28	14,84
Cu	11	352	56,41	56,10	3	96	55,81	56,76
S	10	160	25,64	25,81	3	48	27,91	28,24
Quarz	.	.	.	0,12				
		624	100,00	99,39		172	100,00	99,84

	At.		III	c	At.		IV	d
Fe	2	56	14,89	14,84	1	28	13,70	14,00
Cu	7	224	59,58	58,20	4	128	62,75	61,07
S	6	96	25,53	26,98	3	48	23,55	23,75
Quarz	.	.	.	.	.	.	.	0,50
		376	100,00	100,02		204	100,00	99,32

	At.		V	e	f	g
Fe	1	28	11,11	11,81	11,57	11,53
Cu	5	160	63,50	63,34	63,03	62,70
S	4	64	25,39	24,70	25,06	25,70
Quarz	.	.	.	.	.	0,03
		252	100,00	99,85	99,66	99,96

	At.		VI	h	i	k	At.		VII	l
Fe	1	28	7,69	7,54	7,9	7,13	1	28	6,8	6,41
Cu	8	256	70,33	69,73	70,0	70,44	9	288	69,9	71,00
S	5	80	21,98	22,65	20,0	22,43	6	96	23,3	22,58
		364	100,00	99,92	97,9	100,00		412	100,0	99,99

a ist derbes Buntkupfererz von Mårtanberg in Dalarne. Plattner (*Pogg.* 47, 351). — b. Krystallisirtes von der Condurra-Grube in Cornwall. Plattner. — c. Würfel von unbekanntem Fundorte. Die Abweichung dieser Analyse von der von b rührte vielleicht nur von beigemengtem Kupferoxyd her. Varrentrapp. — d. Buntkupfererz von Ross-Island. Phillips. — e. Von Westmanland. Hisinger. — f. Derbes, von der Woitzkischen Grube am weifsen Meer Plattner. — g. Von Bristol in Connecticut. Bodemann. — h. Derbes von Eisleben. Plattner. — i. Von Nadaud. Berthier. — k. Von Montecastelli. Berthier. — l. Derbes von Sangershausen. Plattner.

Aus obigen Berechnungen I bis VI lassen sich zum Theil zweierlei Formeln erhalten, jenachdem man im Buntkupfererz FeS oder, wie Plattner vorzieht, Fe^2S^3 annimmt: Berechnung I gibt: $4FeS,CuS + 5Cu^2S$. [460] Um hier die zweite Formel möglich zu machen, nimmt Plattner neben Fe^2S^3 auch FeS im Erze an. — Berechnung II gibt $FeS,CuS + Cu^2S$; oder $Fe^2S^3 + 3Cu^2S$. — Berechnung III: $2FeS,CuS + 3Cu^2S$. Die zweite Formel geht nicht. — Berechnung IV: $FeS + 2Cu^2S$. Die zweite Formel geht nicht. — Berechnung V: $FeS,CuS + 2Cu^2S$; oder $Fe^2S^3 + 5Cu^2S$. — Berechnung VI: $FeS + 4Cu^2S$. Die zweite Formel geht nicht. — Berechnung VII: $FeS,CuS + 4Cu^2S$; oder $Fe^2S^3 + 9Cu^2S$. — Da sich bei der Annahme von FeS im Buntkupfererz die Berechnung am besten den Analysen anpasst, so möchte sie den Vorzug verdienen.

Das Buntkupfererz, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, zeigt einigen Gewichtsverlust, und zwar a: 2,19 bis 2,59 Proc.; f: 2,06 bis 2,66; h: 0,86 bis 1,03, und l: 1,0 bis 1,1 Procent. Dieser Verlust rührt theils von Schwefel her, sofern sich Fe^2S^3 in 2FeS verwandelt [oder 2CuS in Cu^2S], theils von Sauerstoff, wegen etwa beigemengten Kupferoxyds, da sich nach der Behandlung mit Wasserstoffgas reducirte Kupfertheilchen erkennen lassen. Plattner.

b. *Kupferkies.* — X-System 4-gliedrig. Grundform: *Fig.* 23. $e : e^{I} = 109°$ 54'; $e : e^{II} = 108°$ 40'; *Fig.* 24 unregelmäfsiges Tetraeder, durch Verdrängung 4 abwechselnder Flächen von *Fig.* 23; spitzes Oktaeder, *Fig.* 21, $e : e^{II} = 126°$ 11' u. a. Gestalten. Spec. Gew. 4,16. Von der Härte des Flussspaths. Gibt am Stahl keine Funken. Messinggelb, oft bunt angelaufen, von grünschwarzem Pulver. — Verhält sich vor dem Löthrohr wie das Buntkupfererz. Berzelius. Löst sich in Salpetersalzsäure unter Abscheidung von Schwefel, schwieriger in Salpetersäure. — Verliert beim Glühen im Kohlentiegel 9 Proc. Schwefel. Berthier.

100 Th. Kupferkies, mit 50 Th. Bleiglätte geglüht, schmelzen unter Aufschäumen und Ausscheidung von 6 Th. ductilem Blei zu einer teigigen Masse, welche beim Erkalten zu einer braunen glasigen Schlacke erstarrt. — Bei 100 Th. Glätte erhält man unter Aufkochen 35 Th. Blei, 11,5 Th. graue Masse und darüber glasige Schlacke. — Bei 200 Th. Glätte: 49 Th. Blei, darüber wenig graue Masse und darüber durchscheinende, dunkelrothbraune Schlacke. — Bei 300 Th. Glätte: Die Schmelzung erfolgt leicht, fast ohne Aufkochen, unter Abscheidung von 72 Th. Blei und Bildung einer dichten, glänzenden, hellgrauen Schlacke. Also ist, wenn man etwa aus goldhaltendem Kupferkies das Gold gewinnen will, zu seiner völligen Verschlackung ungefähr das 3fache Gewicht Glätte nöthig. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 39, 256).

Kupferkies.			H. Rose.		Phillips.		Hartwall.
			a	b	c	d	e
Fe	28	30,44	30,47	30,00	32,20	30,80	30,03
Cu	32	34,78	34,40	33,12	30,00	31,20	32,20
2S	32	34,78	35,87	36,52	35,16	34,46	36,33
Bergart	.	.	0,27	0,39	0,50	1,10	0,93
As, Pb u. Verlust		.	.	.	2,14	2,44	
Mn^2O^3 u. erdige Theile							1,30
	92	100,00	101,01	100,03	100,00	100,00	100,79

	Berthier.					Quesneville.	
	f	g	h	i	k	l	m
Fe	29,2	31,5	30,0	32,2	32,0	32,3	33,0
Cu	32,6	32,1	33,3	31,2	34,0	30,2	30,5
S	32,0	36,3	32,0	33,6	30,8	37,0	35,0
Bergart	3,2	.	2,6	1,6	2,0		
	97,0	99,9	97,9	98,6	98,8	99,5	98,5

a. Krystallisirter Kupferkies von Ramberg im Sayn'schen. — b. Krystallisirter Kupferkies aus dem Fürstenberg'schen. Der krystallisirte Kupferkies von Freiberg zeigt dieselbe Zusammensetzung. (*Gilb.* 72, 185). — c. Krystallisirter Kupferkies. — d. Traubiger Kupferkies. — [461] e. Kupferkies von Orrijärfvi. — f. Derber Kupferkies von Allagne. — g. dessgl. von Allevard. — h. dessgl. aus Sachsen. — i. Von unbekannter Herkunft. — k. Von Combelles. — l. Von Sainbel. — m. Von Baigorry.

Die Formel des Kupferkieses ist entweder FeS,CuS oder Fe^2S^3,Cu^2S; H. Rose gibt letzterer Formel den Vorzug.

D. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul.* — *Kupferhaltender Eisenvitriol.* — Kommt im Handel als *Adler-*, *Doppelt-Adler-*, *Admonter*, *Salzburger* oder *Baireuther Vitriol* vor, und wird zum Theil erhalten durch Auflösen von Kupfer in der, freie Säure haltenden Vitriollauge, die durch Auslaugen des verwitterten Strahlkieses erhalten wird, sofern das darin enthaltene Eisenoxydul aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und diesen an das Kupfer überträgt. — Seine Krystalle haben bei 9 Proc. Eisenvitriol und mehr die Gestalt des Eisenvitriols, bei weniger als 9 Procent Eisenvitriol die des Kupfervitriols. Beaudant. Die Krystalle von der Form des Eisenvitriols halten 7 At. Krystallwasser. Mitscherlich. Sie sind um so grüner, je mehr Eisen, um so blauer, je mehr Kupfer sie enthalten. — Analysen des käuflichen kupferhaltenden Vitriols: Ficinus (*Kastn. Arch.* 10, 484; Herren (*J. pr. Chem.* 11, 378).

E. *Schwefelantimon-Schwefelkupfereisen.* — *Fahlerz.* — Das Antimon ist im lichten Fahlerz zum Theil, im Tennantit völlig durch Arsen vertreten; auch ist ein Theil des Eisens durch Zink, und im Quecksilber-Fahlerz durch Quecksilber ersetzt; im Silber-Fahlerz vertritt Silber einen Theil des Eisens und Kupfers. — X-System regulär. *Fig.* 2, 13, 14, 15, 16 u. a. Gestalten; wenig spaltbar nach den Tetraeder-Flächen. Härter als Kalkspath.

a. Tennantit. — (Blofs Arsen, kein Antimon haltend.) *Fig.* 2, 3, 4, 6, 8 u. 13. Spec. Gew. 4,375. Bleigrau ins Eisenschwarze. Verknistert vor dem Löthrohr, verbrennt mit blauer Flamme und Arsenrauch, und schmilzt zur magnetischen Schlacke.

	At.			Kudernatsch.	Phillips.	Hemming.
Fe	1	28	3,71	3,57	9,26	14,2
Ag	.	.	.	Spur		
Cu	3+8	352	46,68	48,94	45,32	48,4
As	2	150	19,90	19,10	11,84	11,5
S	14	224	29,71	27,76	28,74	21,8
Quarz	.	.	.	0,08	5,00	5,0
		754	100,00	99,45	100,16	100,9

$(FeS + 3CuS) + 4Cu^2S + 2AsS^3 = 4[(\frac{1}{4}Fe, \frac{3}{4}Cu)S], AsS^3 + 4Cu^2S, AsS^3$. WEISSENBACH fand im Tennantit von Cornwall 0,017 Proc. Silber und 43,8 Kupfer.

β. *Lichtes Fahlerz.* — (Neben Antimon viel Arsen haltend.) Spec. Gew. ungefähr 4.5 bis 4,7. Stahlgrau, ins Bleigraue, von schwarzem Pulver.

	At.			H. Rose. a	At.			H. Rose. b
Zn	5	160	3,34	3,69	4	128	2,58	2,76
Fe	8	224	4,68	4,66	8	224	4,51	4,89
Ag	.	.	.	0,60	1	108	2,17	2,37
Cu	11+48	1888	39,45	40,60	11+48	1888	37,99	38,63
Sb	5	645	13,48	12,46	7	903	18,17	16,52
As	7	525	10,97	10,19	5	375	7,54	7,21
S	84	1344	28,08	26,83	84	1344	27,04	26,33
Quarz	.	.	.	0,41				
		4786	100,00	99,44		4970	100,00	98,71

a. Von Markirchen im Elsass. $= (5ZnS, 8FeS, 11CuS) + 24Cu^2S + (5SbS^3, 7AsS^3) = 4[(\frac{5}{24}Zn, \frac{8}{24}Fe, \frac{11}{24}Cu)S], (\frac{5}{6}Sb, \frac{1}{6}As)S^3 + 4Cu^2S, AsS^3$. [462] — b. Von Gersdorf bei Freiberg. $= (4ZnS, 8FeS, 1AgS, 11CuS) + 24Cu^2S + (7SbS^3, 5AsS^3) = 4[(\frac{4}{24}Zn, \frac{8}{24}Fe, \frac{1}{24}Ag, \frac{11}{24}Cu)S], SbS^3 + 4Cu^2S, (\frac{1}{6}Sb, \frac{5}{6}As)S^3$. — Nach WEISSENBACH hat b ein spec. Gew. von 4,722, und hält 1,77 Proc. Silber und 38,5 Kupfer.

γ. *Dunkles Fahlerz.* — (Neben Antimon wenig oder kein Arsen haltend.) Von 4,7 bis 4,9 spec. Gew. Eisenschwarz ins Stahlgraue. Bei gröfserem Gehalt an Zink von dunkelrothem Pulver; so bei a, b und c.

	At.			H. Rose. a	At.			H. Rose. b
Zn	6	192	5,64	6,85	10	320	6,90	7,29
Fe	2	56	1,65	1,52	1	28	0,60	0,86
Ag	.	.	.	0,83	.	.	.	0,62
Cu	8+32	1280	37,62	38,42	11+44	1760	38,05	37,98
Sb	7	903	26,55	25,27	9	1161	24,96	23,94
As	1	75	2,20	2,26	2	150	3,22	2,88
S	56	896	26,34	25,03	77	1232	26,27	25,77
		3402	100,00	100,18		4651	100,00	99,34

	At.			H. Rose. c
Zn	5	160	6,00	5,55
Fe	2	56	2,10	2,27
Ag	1	108	4,05	4,97
Cu	4+24	896	33,61	34,48
Sb	6	774	29,03	28,24
S	42	672	25,21	24,73
		2666	100,00	100,24

a. Von der Aurora bei Dillenburg. $(6ZnS, 2FeS, 8CuS) + 16Cu^2S + (7SbS^3, AsS^3) = 4[(\frac{6}{16}Zn, \frac{2}{16}Fe, \frac{8}{16}Cu)S], SbS^3 + 4Cu^2S, (\frac{3}{4}Sb, \frac{1}{4}As)S^3$. Zeigt 4,846 spec. Gew., und hält 0,56 Proc. Silber und 38,5 Kupfer. WEISSENBACH. — b. Von Kapnik in Ungarn. $(10ZnS, FeS, 11CuS) + 22Cu^2S + (9SbS^3, 2AsS^3) = 4[(\frac{10}{22}Zn, \frac{1}{22}Fe, \frac{11}{22}Cu)S], SbS^3 + 4Cu^2S, (\frac{7}{11}Sb, \frac{4}{11}As)S^3$. Zeigt 4,75 spec. Gew., und hält 1,01 Proc. Silber und 37,6 Kupfer. WEISSENBACH. — c. Von Zilla bei Clausthal. $(5ZnS, 2FeS, 1AgS, 4CuS) + 12Cu^2S + 6SbS^3 = 4[(\frac{5}{12}Zn, \frac{2}{12}Fe, \frac{1}{12}Ag, \frac{4}{12}Cu)S], SbS^3 + 4Cu^2S, SbS^3$.

	At.			Bromeis. d	At.			Sandbr. e
Zn	1	32	3,70	5,02				
Fe	1	28	3,25	4,42	2	56	4,10	4,5
Ag	.	.	.	1,09	1	108	7,90	8,9
Cu	2+8	320	37,13	37,11	3+12	480	35,11	35,7
Sb	2	258	29,93	25,97	3	387	28,31	26,8
S	14	224	25,99	23,76	21	336	24,58	24,1
Pb	.	.	.	0,54	.	.	.	0,9
Unzersetzt	.	.	.	0,47				
		862	100,00	98,38		1367	100,00	100,9

d. Derbes Fahlerz von Durango in Mexico. $(1 ZnS, 1 FeS, 2CuS) + 4Cu^2S + 2SbS^3 = 4[(\frac{1}{4}Zn, \frac{1}{4}Fe, \frac{2}{4}Cu)S], SbS^3 + 4Cu^2S,SbS^3$. — e. Krystallisirtes von Clausthal. $(2ZnS, 1FeS, 3CuS) + 12Cu^2S + 3SbS^3 = 4[(\frac{2}{6}Zn, \frac{1}{6}Fe, \frac{3}{6}Cu)S], SbS^3 + 4Cu^2S,SbS^3$.

δ. *Silberfahlerz.* — (Dunkles Fahlerz, reich an Silber.) — a. Das Wolfacher *Graugiltigerz* zeigt Dodekaeder mit Tetraeder- und Würfel-Flächen, und 5,007 spec. Gew. Weissenbach. — b. Das sogen. *krystallisirte Weifsgiltigerz* von Freiberg kommt in Tetraedern vor, und gibt ein schwarzes Pulver. H. Rose.

[463]

	Graugiltigerz. At.			H. Rose.	Klaproth.	*Weifsgiltigerz.* At.			H. Rose.
Zn	3	96	3,24	3,10		2	64	1,45	0,99
Fe	4	112	3,78	3,72	7,00	12	336	7,63	5,98
Ag	5	540	18,23	17,71	13,25	2 + 11	1404	31,88	31,29
Cu	24	768	25,93	25,23	25,50	21	672	15,25	14,81
Sb	6	774	26,14	26,63	27,00	8	1032	23,43	24,63
S	42	672	22,68	23,52	25,50	56	896	20,36	21,17
		2962	100,00	99,91	98,25		4404	100,00	98,87

Graugiltigerz: $(3ZnS,4FeS,5AgS)+12Cu^2S+6SbS^3 = 4[(\frac{3}{12}Zn,\frac{4}{12}Fe,\frac{5}{12}Ag)S], SbS^3+4Cu^2S,SbS^3$. — *Weifsgiltigerz:* $(2ZnS,12FeS,2AgS) + (5\frac{1}{2}Ag^2S,10\frac{1}{2}Cu^2S) + 12 SbS^3 = 4[(\frac{2}{16}Zn, \frac{12}{16}Fe, \frac{2}{16}Ag)S],SbS^3 + 4[(\frac{11}{64}Ag^2, \frac{21}{64}Cu^2)S],SbS^3$. Es wurde hierbei angenommen, dass sich der gröfsere Theil des Silbers im Weifsgiltigerz nicht als Einfach-Schwefelsilber = AgS, sondern als Halb-Schwefelsilber = Ag^2S befindet, und einen Theil des Cu^2S vertritt. s. u.

Ueber anderes Weifsgiltigerz, welches zum Theil nicht zum Fahlerz gehören möchte, vergl. Weissenbach (*J. techn. Chem.* 10, 215), und über verschiedene Arten von *Weifskupfererz:* Breithaupt (*Pogg.* 58, 281; 59, 325).

ε. *Quecksilberfahlerz.* — (Dunkles Fahlerz, Quecksilber haltend.) a. Von Val di Castello. Derb, von 5,092 spec. Gew., eisenschwarz, von dunkelrothbraunem Pulver. Gibt, für sich im Glaskolben erhitzt, wenig braunrothes Sublimat, aber mit kohlensaurem Natron Quecksilber. Entwickelt beim Erhitzen im offnen Glasrohr schweflige Säure und Antimonoxyd. Schmilzt leicht auf der Kohle, und gibt nahe bei der Probe einen Beschlag von Zinkoxyd, entfernter: von Antimonoxyd. Wird völlig durch Salpetersalzsäure zersetzt, so wie, nur langsamer, durch rauchende Salpetersäure. Kersten (*Pogg.* 59, 131). — b. Von Kutterbach bei Iglo. H. Rose u. Schreidthauer (*Pogg.* 58, 161).

	At.	a		Kersten.	At.	b		Schreidthauer.
Zn	6	192	5,45	6,05	1	32	0,66	1,01
Fe	3	84	2,39	1,89	8	224	4,63	4,90
Hg	1	100	2,84	2,70	4	400	8,26	7,52
Ag	.	.	.	0,33	.	.	.	Spur
Cu	6 + 32	1216	34,55	35,80	9 + 44	1696	35,03	35,90
Sb	8	1032	29,32	27,47	8	1032	21,32	18,48
As	.	.	.	.	3	225	4,65	3,98
S	56	896	25,45	24,17	77	1232	25,45	23,34
Pb	.	.	.	.	.	.	.	Spur
Quarz	.	.	.	.	.	.	.	2,73
		3520	100,00	98,41		4841	100,00	97,86

a = (6ZnS,3FeS,1HgS,6CuS) + $16Cu^2S$ + $8SbS^3$ = 4[(6/16Zn,3/16Fe,1/16Hg,6/16Cu)S], SbS^3 + $4Cu^2S,SbS^3$. — b = (1ZnS,8FeS,4HgS,9CuS) + 22 Cu^2S + 8 SbS^3 + 3 AsS^3 = 4[(1/22Zn,8/22Fe,4/22Hg,9/22Cu)S],SbS^3 + 4 Cu^2S,(5/11Sb,6/11As)S^3.

Bei den vorstehenden Berechnungen der Fahlerze habe ich folgende allgemeine Formel zum Grund gelegt: 4 MS,RS^3 + 4 M^2S,RS^3. Unter MS ist Einfach-Schwefel-Zink, -Eisen, -Quecksilber, -Silber und -Kupfer zu verstehen; unter M^2S: Halb-Schwefelkupfer und zum Theil auch Halb-Schwefelsilber (eine nicht für sich bekannte, aber dem Silberoxydul entsprechende und daher mögliche Verbindung). RS^3 ist Dreifach-Schwefelarsen und Dreifach-Schwefelantimon. Fast alle Berechnungen entsprechen sehr genügend der Analyse, nur dass diese meistens weniger Schwefel, Arsen und Antimon angibt, weil diese bei der von H. Rose eingeführten Zerlegung durch Chlor in flüchtige, kaum völlig verdichtbare Chlorverbindungen übergehen.

H. Rose, dessen trefflichen Untersuchungen wir erst die genauere Kenntniss der stöchiometrischen Zusammensetzung des Fahlerzes verdanken, [464] nimmt für dasselbe die Formel an: 4 MS,RS^3 + 2(4 M^2S,RS^3). Diese Formel ist aber weniger einfach; aufserdem erheischt sie beim Silberfahlerz, dass man das Atomgewicht des Silbers von 108 auf 54 herabsetzt, und also das bisherige Einfach-Schwefelsilber, AgS, als Halb-Schwefelsilber, Ag^2S, betrachtet, damit dieses im zweiten Gliede, 2(4 M^2S,RS^3), das fehlende Cu^2S ersetzen könne. Da nun das Silberoxyd mit Kali und Natron isomorph ist (I, 86), so müsste man bei den Atomen des Kaliums und Natriums dieselbe Halbirung vornehmen, und würde für ihre Verbindungen minder einfache Formeln erhalten.

F. *Kupfer-Eisen-Zink.* — 80 Th. Zink geben mit 1 Th. Kupfer und 1 Gusseisen *Sorels weifses Messing.* Dasselbe hat Ansehen und Bruch des gewöhnlichen Zinks, ist so hart wie Kupfer, zäher als Gusseisen, lässt sich drehen, feilen und bohren, und rostet selbst an feuchten Orten nicht. Berthier (*Pogg.* 52, 344).

G. *Schwefelzinn-Schwefeleisenkupfer.* — *Zinnkies.* — Von 4,35 bis 4,454 spec. Gew., härter als Kalkspath; stahlgrau ins Messinggelbe, von schwarzem Pulver. — Schmilzt auf der Kohle bei starkem Glühen, unter Entwicklung schwefliger Säure und Bildung von weifsem Zinnoxyd, welches die Probe und die nächste Umgebung bedeckt, und sich nicht fortblasen lässt. Gibt nach langem Rösten auf der Kohle ein sprödes Metallkorn, welches Flüsse nach Art des Eisens und Kupfers färbt. Liefert, nach langem Rösten, beim Schmelzen mit einem Gemisch aus kohlensaurem Natron und Borax ein blassrothes, hartes, etwas sprödes Kupferkorn. Berzelius. Löst sich leicht mit blauer Farbe in Salpetersäure, unter Abscheidung von Zinnoxyd und Schwefel.

Zinnkies aus Cornwall.	At.			Kudernatsch.	Klaproth.	Johnston.
Zn	.	.	.	1,77	.	10,11
Fe	2	56	13,02	12,44	12,0	4,79
Cu	4	128	29,77	29,39	30,0	23,55
Sn	2	118	27,44	25,55	26,5	31,62
S	8	128	29,77	29,64	30,5	29,93
Bergart	.	.	.	1,02		
		430	100,00	99,81	99,0	100,00

2 FeS,SnS^2 + 2 Cu^2S,SnS^2. — Nach Weissenbach hält der Zinnkies aus Cornwall 0,02 Proc. Silber und 28,0 Kupfer; der von Zinnwald, 0,017 Silber und 24,6 Kupfer.

Kupfer und Kobalt.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul. — Lange schief rhombische Säulen, wie die des Eisenvitriols, mit kaum abweichenden Winkeln. [Aber der Eisenvitriol hält 7 At. Wasser und dieses Salz 10.] Dunkel buttelgrün, aber bei durchfallendem Lichte rosenroth, von schrumpfend metallischem Geschmacke, leicht in Wasser löslich. Liebig (*Schw.* 47, 495).

		Krystallisirt.	Liebig.
2CoO	75	14,85	14,82
CuO	40	7,92	7,50
$3SO^3$	120	23,76	23,43
30HO	270	53,47	53,01
$2(CoO,SO^3 + 10Aq) + CuO,SO^3 + 10Aq$	505	100,00	98,76

Nach Mitscherlich hat das Salz bei vorwiegendem Kobaltvitriol die Gestalt des Eisenvitriols und hält 7 At. Wasser.

[465] **Kupfer und Nickel.**

A. *Nickel-Kupfer.* — Sehr dehnbar; um so weifser, je reicher an Nickel. Läuft nach Geitner leichter an der Luft an, als das Argentan. — Das Nickel verliert schon durch wenig Kupfer seinen Magnetismus, aber die geringste Menge Eisen stellt ihn wieder her. Erdmann (*Schw.* 48, 138).

10 Th. Kupfer auf 1 Nickel: Blasskupferroth, völlig ductil. — 10 Th. Kupfer auf 2 Nickel: Röthlichweifs. — 10 Th. Kupfer auf 3 Nickel: Fast ganz weifs. — 10 Th. Kupfer auf 4 Nickel: Ganz weifs, auf dem Probirstein von der Farbe des Silbers. Frick (*Schw.* 48, 141).

Alte Schlacken von eingegangenen Bergwerken bei Suhl halten weifse Metallkörner, welche jetzt gewonnen, und als *Suhler Weifskupfer* in den Handel gebracht werden. Dieses hält nach Brandes (*Schw.* 39, 17): 8,75 Nickel, 88 Kupfer, 0,75 Schwefel und Antimon und 1,75 Eisen, Kieselerde und Alaunerde.

B. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxydul.* — Bei weniger Kupfervitriol haben die Krystalle die Gestalt des Eisenvitriols und halten 7 At. Krystallwasser; bei mehr Kupfervitriol sind sie wie dieser krystallisirt, und halten 5 At. Wasser. Mitscherlich. — Die von Brewster u. Fyfe (*Schw.* 33, 345) untersuchten Krystalle dieses Salzes halten 39,5 Nickeloxydul, 5,3 Kupferoxyd, 25,5 Schwefelsäure und 29,7 Wasser. — Brooke (*Ann. Phil.* 23, 117) erhielt 2- u. 1-gliedrige Krystalle, nach *Fig.* 83, jedoch ohne die *a*-Flächen; i : u oder u^1 = 100° 15′; i : f = 117° 30′; u : u^1 = 83° 30′. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser lieferte beim Abdampfen und Erkälten zuerst Krystalle von Kupfervitriol, dann wieder von diesem Doppelsalze, nebst Krystallen von rhombischem schwefelsauren Nickeloxydul.

C. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxydul-Kali.* — Schiefst aus der gemischten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydkali und schwefelsaurem Nickeloxydulkali in den Säulen des schwefelsauren Bittererdeammoniaks an. Sie sind blaugrün, luftbeständig, färben sich beim Erhitzen unter Wasserverlust fahlgelb, und lösen sich in 4 Th. Wasser, nicht in Weingeist. Bette (*Ann. Pharm.* 14, 279).

$(KO,SO^3 + NiO,SO^3 + 6Aq) + (KO,SO^3 + CuO,SO^3 + 6Aq)$.

			Bette.
2KO	94,4	21,46	19,60
NiO	37,5	8,52	8,70
CuO	40	9,09	8,75
$4SO^3$	160	36,38	35,82
12HO	108	24,55	26,25
	439,9	100,00	99,12

D. *Kupfer-Nickel-Zink.* — *Weifskupfer*, *Packfong* (eigentlich *Packtong*, d. h. weifses Kupfer, Schott), *Neusilber, Argentan*, *Maillechort.*

Man schmelzt zuerst das Kupfer und Nickel in einem Tiegel zusammen, und trägt hierzu nach und nach das Zink in vorher erhitzten Stücken. Oder man bringt die 3 verkleinerten Metalle gemengt in einen Tiegel, so dass sich zu unterst und zu oberst Kupfer befindet, bedeckt mit Kohlenstaub, und schmelzt im stark ziehenden Windofen unter fleifsigem Umrühren, damit sich das strengflüssige Nickel völlig auflöse. Das Gemisch wird um so ductiler, je länger und dünner es

geschmolzen wird; ein Theil des Zinks verbrennt hierbei. v. GERSDORF (*Pogg.* 8, 103).

Verhältniss der Beschickung: a. 2 Th. Kupfer, 1 Nickel, 1 Zink; dient für Löffel und Gabeln. — b. 5 Th. Kupfer, 2 Nickel, 2 Zink; dem 12löthigen Silber in der Farbe ähnlich; für Messer- und Gabel-Hefte, Lichtscheeren u. s. w. — c. 3 Th. Kupfer, 1 Nickel, 1 Zink. Eignet [466] sich am besten zum Walzen. Zusatz von 3 Th. Blei zu 100 Th. des Gemisches a oder von 2 Blei zu 100 Th. des Gemisches b liefert ein Gemisch für gegossene Gegenstände, wie Leuchter, Sporen, Glocken. Zusatz von 2,5 Th. Eisen oder Stahl zu 100 Th. des Gemisches macht es viel weifser, aber auch härter und spröder; das Eisen muss zuvor unter einer Kohlendecke vor dem Gebläse mit einem Theil des Kupfers zusammengeschmolzen werden, worauf man es mit dem Gemenge von Nickel, Zink und dem übrigen Kupfer zusammenschmelzt. v. GERSDORFF. — d. 8 Th. Kupfer, 3 Nickel, 5 Zink gibt sehr gutes Argentan. FRICK. (Ein Gemisch aus 10 Kupfer, 1 Nickel und 5 Zink ist noch blassgelb; und das aus 10 Kupfer, 1 Nickel und 7 Zink ist gelbweifs und weniger ductil, als d. FRICK.) — Gröfsere Eisenmengen verbinden sich nicht mit dem Argentan, sondern bilden mit etwas Kupfer, Nickel und Kohlenstoff eine besondere Legirung, welche gleich Oeltropfen auf dem Argentan schwimmt. ERDMANN.

Das Gemisch hat nach dem Erstarren ein krystallisches Gefüge. Daher muss es jedesmal dunkelroth geglüht und wieder völlig abgekühlt werden, bevor man es wieder hämmert oder walzt; ist das krystallische Gefüge einmal zerstört, so lässt sich das Argentan wie Messing bearbeiten. v. GERSDORFF. — Das chinesische lässt sich auch in dunkler Glühhitze bearbeiten, zerfährt aber in stärkerer unter dem leisesten Hammerschlag. FYFE (*Edinb. Phil. J.* 7, 69). — Das Argentan ist härter als Silber, und sehr politurfähig. Seine Farbe nähert sich der des Silbers, ist jedoch grauer. Zum Weifssieden dient ein Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 7 Wasser. v. GERSDORFF. — Es ist nicht oder, bei einigem Eisengehalt, wenig magnetisch. Es schmilzt in starker Rothglühhitze, wobei das Zink, falls die Luft hinzutritt, verbrennt. Es läuft an der Luft wenig, mit gelber Farbe, an. Unter Essig zieht es nur da Grünspan, wo zugleich die Luft einwirkt. FRICK. Es färbt sich unter Essig grünschwarz, unter Wein dunkelbraun, unter Kochsalzlösung rothbraun, unter Salmiaklösung oder Weinsäure schwarz, mit grünen Flecken, und unter Kleesäure schwarz. DARCET (*J. Pharm.* 23, 223). Bleibt unter Wasser, welches $^1/_{300}$ Kalihydrat hält, blank. A. VOGEL.

Analysen der im Handel vorkommenden Arten des Argentans:

	FYFE.	SMITH.	O. HENRY.	DARCET.	
	a	b	c	d	e
Zn	25,4	17,8	13,6	31,25	17
Sn	. .	. .	. .	. .	2
Fe	2,6	. .	Spur	. .	3
Co	. .	3,4			
Ni	31,6	18,8	19,3	18,75	23
Cu	40,4	60,0	66,0	50,00	55
	100,0	100,0	98,9	100,00	100

a. Chinesisches Packfong, von 8,432 spec. Gew. — b. Englisches Argentan, etwas gelber, als das deutsche. — c. Pariser Maillechort; hält auch eine Spur Schwefelarsen, welche beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibt. — d und e. Von unbekannter Herkunft.

Amerikanisches Neusilber. 1 Th. Eisen, 1 Kobalt, 2 Silber, 2 Zinn, 4 Mangan, 24 Nickel, 36 Zink und 96 Kupfer. HAGGENMACKER (*J. pr. Chem.* 4, 388).

Fernere Verbindungen des Kupfers.

Mit Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

[467] ACHTUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

QUECKSILBER.

ZABOADA. *J. Phys.* 60, 378.
FOURCROY. *J. des Mines an* 10, 388.
FOURCROY u. THENARD. Oxyde und Salze des Quecksilbers. *J. de l'école polyt.* 6, 312.
FR. HILDEBRANDT. Chemische und mineralogische Geschichte des Quecksilbers. Braunschw. 1793.
BRAAMCAMP u. SIQUEIRA-OLIVA. *Ann. Chim.* 54, 117; auch *A. Gehl.* 5, 638.
PROUST. *J. Phys.* 81, 321.
DONOVAN. Oxyde und Salze des Quecksilbers. *Ann. Phil.* 14, 241 u. 321; auch *Schw.* 28, 259.
J. DAVY. Chlorquecksilber und seine Verbindungen. *Phil. Transact.* 1822, 357; auch *N. Tr.* 10, 1, 188; auch *Repert.* 16, 388.
POL. BOULLAY. Iodsalze des Quecksilbers. *Ann. Chim. Phys.* 34, 345.
v. BONSDORFF. Iod-, Brom- und Chlor-Salze des Quecksilbers. *Pogg.* 17, 265; 19, 336.
C. G. MITSCHERLICH. Salze und Ammoniakverbindungen des Quecksilbers. *Pogg.* 9, 387; 16, 41.
H. ROSE. Quecksilbersalze zu Hydrothion. *Pogg.* 13, 59. — Quecksilbersalze zu Phosphorwasserstoff. *Pogg.* 40, 75. — Quecksilberoxydulsalze. *Pogg.* 51, 117.
KANE. Quecksilbersalze und Ammoniak- und Amid-Verbindungen. *Ann. Chim. Phys.* 72, 215.

Mercure, Mercurius, Hydrargyrum, Argentum vivum.

Geschichte. Seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober diente schon den Alten zur Farbe; der Sublimat war schon den Arabern bekannt und das Kalomel den Alchemisten.

Vorkommen. Häufig gediegen; noch häufiger als Schwefelquecksilber, welches theils für sich als Zinnober vorkommt, theils mit Idrialin gemengt als Quecksilberlebererz und Branderz, und auch in einigen Fahlerzen; sehr selten als Selenquecksilber, mit Schwefelquecksilber, Selenzink oder Selenblei verbunden; als Iodquecksilber und Chlorquecksilber, so wie, mit Silber verbunden, im Amalgam. — Auch das Kochsalz soll Spuren von Quecksilber enthalten, sofern bei dessen Destillation mit Vitriolöl nach ROUELLE (*Journ. de Médec.* 48, 299), PROUST (*Scher. J.* 4, 190), WESTRUMB (*kl. phys. chem. Abhandl.* 4, 1, 423) und WURZER (*Schw.* 37, 83) zuweilen neben der Salzsäure Quecksilbersublimat übergeht; doch könnte das Quecksilber auch im Vitriolöl enthalten gewesen sein.

Darstellung. Durch Destillation der Quecksilbererze in Berührung mit Kalk, Hammerschlag oder Luft, welche den Schwefel durch Bildung von Schwefelcalcium, Schwefeleisen und schwefliger Säure, und zum Theil auch das Chlor aufnehmen. — In der baierschen Rheinpfalz glüht man ein Gemenge von Erz und Kalk in langen gusseisernen Flaschen, welche sich fast horizontal [468] in Reihen neben und übereinander in einem gemeinschaftlichen Galeerenofen befinden, und welche mit Vorlagen versehen sind. — Zu Horzowitz in Böhmen befindet sich das Gemenge von Erz und Hammerschlag in eisernen Schalen, welche übereinander in der Mitte ihres Bodens an einer senkrechten eisernen Axe befestigt und mit einer eisernen, oben verschlossenen, unten in Wasser tauchenden Glocke überstülpt sind. Der obere Theil der Glocke ist vom Ofen umgeben, und theilt seine Gluhhitze den Schalen mit; aus diesen verdampft das Quecksilber und sammelt sich unten in dem mit Wasser gefüllten Kasten. Eine sogenannte *Destillatio per descensum.* — Zu Idria in Illyrien wird das grob zerschlagene Quecksilbererz in einem thurmförmigen Ofen auf ein

durchbrochenes steinernes Gewölbe getragen, und nach Verschliefsung der Eintragöffnungen durch unter das Gewölbe angebrachtes Flammfeuer bis zum Glühen erhitzt. Der Schwefel verbrennt durch die Luft, welcher man noch durch besondere Canäle Zutritt gestattet, und das Gemenge von Quecksilberdampf, schwefliger Säure und Feuerrauch wird durch einen im obern Theil des Ofens befindlichen horizontalen Canal auf und nieder durch 7 Verdichtungskammern und endlich durch eine thurmartige Esse ins Freie geleitet. Auf diesem langen Wege verdichtet sich das Quecksilber in den Kammern, deren nach der einen Seite geneigter Boden ihm einen Ausfluss nach aufsen gestattet, wo es gesammelt und durch Zwillich gepresst wird. — Aehnlich ist das Verfahren zu Almaden in Spanien, nur dass die Dämpfe, statt durch Verdichtungskammern, durch Röhren geleitet werden, welche aus, an beiden Enden offenen, in einander passenden Cylindern, den *Aludeln*, zusammengefügt sind, und auf einer zuerst sich etwas senkenden, dann wieder erhebenden Fläche, der *Aludelbahn*, herab, dann wieder hinauf steigen und sich in den Schornstein öffnen. Nach beendigtem Brand werden die Aludel auseinander genommen, und das in ihnen verdichtete Quecksilber fliefst auf der Aludelbahn zusammen. — Das Quecksilber kommt theils in ledernen Säcken in den Handel, theils in schmiedeisernen Flaschen, welche dann in den chemischen Laboratorien zur Kaliumbereitung benutzt zu werden pflegen.

Reinigung von fremden Metallen. 1. Man destillirt das Quecksilber für sich, oder besser, mit einer dicken Schicht Eisenfeile bedeckt, in gläsernen, irdenen oder eisernen Retorten. Hierbei führt der Quecksilberdampf leicht etwas von dem anderen Metall in Dampfgestalt oder durch Ueberspritzen beim Kochen über; letzteres wird durch die Bedeckung mit Eisenfeile gehindert. — 2. Man destillirt das Quecksilber mit $^1/_{10}$ Zinnober, dessen Schwefel die übrigen Metalle zurückhält. Dörffurt. — 3. Man destillirt durch Sublimation dargestellten Zinnober (oder Sublimat) mit 1 Th. Kalk oder Eisenfeile. Liefert das reinste Quecksilber, weil bei der Bereitung des Zinnobers die fremdartigen Schwefelmetalle unsublimirt zurückbleiben. — 4. Man destillirt rothes Quecksilberoxyd. Das so erhaltene Metall ist mit einer Haut von wieder erzeugtem Quecksilberoxyd überzogen, und erscheint schmutzig und schwer beweglich. Von diesem Fehler wird es durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure, oder warmer verdünnter Schwefelsäure befreit. Mohr (*Ann. Pharm.* 25, 222). — 5. Man kocht Sublimatlösung in einem blanken eisernen Kessel. Voigtel. — 6. Man kocht das unreine Quecksilber einige Stunden mit $^1/_{87}$ in Wasser gelöstem, salpetersauren Quecksilberoxydul; oder mit wenig sehr verdünnter Salpetersäure. Das früher vorgeschlagene Kochen mit Sublimatlösung ist nach Wittstein (*Repert.* 65, 362) unpassend, weil hierdurch Kalomel erzeugt wird. — Oder man schüttelt das Quecksilber einige Tage mit Schwefelsäure, die um so stärker sein [469] muss, je unreiner das Quecksilber, bis die Säure nichts Fremdes mehr aufnimmt und sich nicht mehr trübt. Branchi (*Repert.* 6, 77). — [7. Man schüttelt 2 Pfund Quecksilber mit $^1/_2$ Unze wässrigem Anderthalb-Chloreisen von 1,48 spec. Gew. Ulex. Hierbei wird das Quecksilber sehr fein vertheilt und die Einwirkung auf die fremden Metalle wird beschleunigt durch die Bildung von Chlorquecksilber, welches sich zwischen den Tropfen ansammelt. Man braucht das Quecksilber nur 10 Minuten mit der Eisenlösung zu schütteln, und darauf mit Wasser zu waschen. Das Quecksilber läuft bei gelindem Erwärmen leicht wieder zusammen. (*Ann. Pharm.* 60, 210). W.] Reines Quecksilber darf, in Salpetersäure gelöst, abgedampft und geglüht, oder, mit Schwefel zusammengeschmolzen, und im Glaskolben sublimirt, keinen Rückstand lassen. Es muss beim Fliefsen auf einer schwach geneigten Fläche abgerundet bleiben, darf keinen *Schweif ziehen*, und darf beim Schütteln in einer Flasche mit trockner Luft kein schwarzes Pulver geben.

Eigenschaften. Gefriert nach Hutchins bei —39,44°, unter beträchtlicher Zusammenziehung, zu einer, in regelmäfsigen Oktaedern und Na-

deln krystallisirten, ductilen, mit dem Messer zu schneidenden, zinnweifsen Masse von körnigem Bruche. — Stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr cohärirende, doch sehr dünne, an Glas wenig adhärirende Flüssigkeit dar, von 13,5592 KARSTEN, 13,5886 bei 4° und 13,535 bei 26° KUPFFER, 13,568 CAVENDISH und BRISSON, 13,575 FAHRENHEIT, 13,613 bei 10° BIDDLE spec. Gewicht. Das Quecksilber bleibt unverändert bei noch so langem Schütteln mit Sauerstoffgas, Luft, Wasserstoffgas, Stickgas, Stickoxydulgas, Stickoxydgas, kohlensaurem Gas oder Weingeist, und nur fremdartige, dem Quecksilber beigemischte Metalle oxydiren sich hierdurch in Sauerstoffgas oder Luft, ein graues, pulvriges Gemenge von fremdartigem Metalloxyd und fein vertheiltem metallischen Quecksilber erzeugend. Dagegen lässt es sich durch Schütteln mit Wasser, Aether oder Terpenthinöl, durch Reiben mit Schwefel, Schwefelantimon, Zucker, Fett u. s. w., auch im luftleeren Raume, in ein graues Pulver, *Aethiops per se*, verwandeln, welches aus kleinen, durch die Zwischenlagerung der fremden Materie getrennten, Kügelchen besteht, die sich bei Entfernung der fremden Materie wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen. *Exstinction*, *Tödten des Quecksilbers*. BRUGNATELLI, PROUST (*A. Gehl.* 6, 394), A. VOGEL (*Ann. Chim.* 58, 171; 74, 220; ferner *Schw.* 4, 393), ROUX (*J. Pharm.* 11, 215). In gut bereiteter grauer Quecksilbersalbe bildet das Quecksilber fast gleich grofse Kügelchen, von $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ Linie Durchmesser, mit blofsem Auge nicht zu erkennen. EHRENBERG (*Pogg.* 24, 40). — Früher glaubte man, die Exstinction des Quecksilbers beruhe auf einer Oxydation. — [Nach BÄRENSPRUNG ist wenigstens ein Theil des Quecksilbers in der grauen Quecksilbersalbe als Oxydul enthalten (um so mehr, je älter die Salbe); nach dem Ausziehen des Fettes durch Aether wird dieses von mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser aufgelöst. W.] — Das Quecksilber siedet nach CRICHTON bei 346°, nach DALTON bei 349°, nach HEINRICH bei 356°, nach DULONG u. PETIT bei 360°, und verwandelt sich dabei in farblosen Dampf. Spec. Gew. des Quecksilberdampfes (I, 262). Der Dampf erhebt sich jedoch vom Quecksilber auch schon zwischen +15,5 und 27° (aber nicht mehr bei —6,7°), sowohl im luftleeren, als im lufterfüllten Raume, sofern sich Goldblättchen, über Quecksilber in einer Flasche 2 Monate lang aufbewahrt, versilbern. FARADAY (*Schw.* 32, 482 und *Pogg.* 9, 7). — [Nach KERSTEN verdunstet das Quecksilber unter 0° noch stark genug, um auf einer darüber gelegten Daguerrotypplatte das Bild hervorzubringen. BRAME (*Inst.* 1849, 403) fand, dass Schwefel in dem Zustande der feinsten Zertheilung, in den er aus der Dampfform zuerst übergeht, und den BRAME *Utricularzustand* nennt, ein viel empfindlicheres Reagens auf Quecksilberdämpfe ist, als Blattgold. Durch dieses Mittel fand BRAME, dass bei 12° der Quecksilberdampf sich über 1 Meter hoch erhebe und selbst bei 8° keine begränzte Atmosphäre bilde; dass er bei gewöhnlicher Temperatur aus Amalgamen und Quecksilbersalben ausdünste; dass er sich bei Gegenwart von Schwefeldampf und Luft nach den Gesetzen der Diffusion der Gase verbreite, dagegen in Gegenwart von Luft und Ioddampf, so wie des sich dabei bildenden Iodquecksilberdampfs ein anderes Gesetz der Mischung herrscht. W.] — Hierher scheint auch folgende Beobachtung zu gehören: In einem Schiffe an der spanischen Küste floss das Quecksilber aus den verfaulten Säcken aus, und drang in den untern, mit faulendem Wasser gefüllten Schiffsraum. Es entwickelte sich eine elastische Flüssigkeit, welche alle Metalle mit einer Quecksilberlage überzog, und bei der ganzen Schiffsmannschaft heftigen Speichelfluss zuwege brachte. BURNETT (*Phil. Transact.* 1823, 402; Ausz. *Gilb.* 40, 347).

[470] *Verbindungen des Quecksilbers.*

Sie werden sämmtlich in der Hitze entweder verflüchtigt oder zersetzt. Sie liefern sämmtlich beim Destilliren mit kohlensaurem Natron metallisches Quecksilber. Das Gemenge muss etwas angefeuchtet sein, wenn sich nicht ein Theil des Chlor- oder Brom-Quecksilbers unzersetzt verflüchtigen soll. H. Rose.

Atomgewicht des Quecksilbers: 101,2658 Berzelius, 100,04 = 100 Erdmann u. Marchand (*J. pr. Chem.* 31, 392).

Das Quecksilber ist nach Wiggers (*Pogg.* 41, 440) ein wenig in kochendem Wasser löslich. Kocht man 20 Unzen Wasser über 2 Unzen Quecksilber auf 10 Unzen ein, so zeigt die decanthirte Flüssigkeit zwar keine Reaction mit Hydrothion und salzsaurem Zinnoxydul, aber beim Abdampfen derselben mit 10 Tropfen Salpetersäure bräunt sich der Rückstand schwach mit Hydrothion. — Auch Anthon (*J. pr. Chem.* 15, 123) fand, dass das mit Quecksilber 15 Stunden lang gekochte Wasser nach dem Decanthiren Goldblättchen versilberte, und beim Abdampfen mit Salpetersäure sowohl mit Hydrothion als mit salzsaurem Zinnoxydul Reactionen gab. Paton und Favrot (*J. Chim. med.* 14, 306) wiederholten das Verfahren von Wiggers mit destillirtem, und mit Fluss-Wasser, ohne in dem mit Salpetersäure abgedampften Decoct Quecksilber entdecken zu können, so wie auch Girardin (*J. Chim. méd.* 9, 283), der jedoch nicht mit Salpetersäure abdampfte, in dem mit Quecksilber gekochten Wasser kein Quecksilber fand. — Wenn man Wasser mit Quecksilber auf die Hälfte einkocht und decanthirt, und nach mehrtägigem Stehen nochmals decanthirt und auf ein Filter von dichtem Papier bringt, so bleiben auf diesem kleine Mengen von Quecksilber, Gold anquickend; im Filtrat, mit Salpetersäure zur Trockne abgedampft, vermochte ich kein Quecksilber aufzufinden. Vielleicht war die Menge zu gering; jedenfalls reicht hiernach das von Wiggers angewandte Decanthiren nicht hin, um das Wasser vom mechanisch beigemengten Quecksilber zu befreien; es sind Versuche mit gröfseren Mengen des filtrirten Quecksilberdecoctes anzustellen. Gm.

Quecksilber und Sauerstoff.

A. *Quecksilberoxydul.* Hg^2O.

Schwarzes Quecksilberoxyd, Protoxyde de Mercure. — Bildet sich, in Verbindung mit Säuren, bei Einwirkung der nicht zu sehr erhitzten Salpeter- oder Schwefel-Säure auf überschüssiges Quecksilber; auch beim Erhitzen von aufgelösten Quecksilberoxydsalzen mit Quecksilber.

Darstellung. Ein Quecksilberoxydulsalz oder Halbchlorquecksilber wird durch ein wässriges fixes Alkali im Ueberschuss zersetzt; das abgeschiedene Oxydul wird bei abgehaltenem Lichte ausgewaschen und getrocknet. — Donovan übergiefst in Wasser vertheiltes gepulvertes Halbchlorquecksilber sogleich mit überschüssigem Kali, wäscht und trocknet. Das so erhaltene Oxydul gibt beim Reiben nur wenige Quecksilberkugeln. Wendet man anfangs zu wenig Kali an, so bildet sich nach Donovan basisch-salzsaures Quecksilberoxydul, welches dem abgeschiedenen Oxydul Sauerstoff entzieht, um sich in basisch-salzsaures Quecksilberoxyd zu verwandeln, worauf man bei weiterem Kalizusatz ein Gemenge von Oxydul, Oxyd und Metall erhält. — Duflos (*N. Br. Arch.* 23, 310) mischt 1 Th. Kalilauge mit 12 Th. absolutem Weingeist, versetzt $^{11}/_{12}$ des von dem Niedergefallenen decanthirten Gemisches unter fortwährendem Umrühren so lange mit der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls, [471] bis die Flüssigkeit schwach Lackmus röthet, fügt dann das letzte $^{1}/_{12}$ hinzu, subsidirt, decanthirt, wäscht mit Wasser, und trocknet in gelinder Wärme bei abgehaltenem Lichte. Das erhaltene Oxydul ist schwarz ins Gelbbraune, tritt an verdünnte Salzsäure nichts ab, und löst sich völlig in concentrirtem Essig. — Nach Guibourt (*Ann. Chim. Phys.* 1, 422) lässt sich kein reines Oxydul darstellen, sofern es beim Auswaschen, auch im Dunkeln, zum Theil zu Quecksilber-

oxyd und metallischem Quecksilber werde. Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Quecksilberoxyd erhielt er blofs ein Gemenge.

Eigenschaften. Braunschwarzes Pulver, geschmack- und geruch-los. Spec. Gew. des aus Kalomel durch Kali erhaltenen 8,9503 KARSTEN, 10,69 HERAPATH.

			SEFSTRÖM.	FOURCROY u. THEN.	DONOVAN.	GUIBOURT.	ZABOADA.	BRAAMC. u. SIQ. OL.	CHENEVIX.
2Hg	200	96,15	96,2	96,16	96,04	95,69	95	92,5	89,3
O	8	3,85	3,8	3,84	3,96	4,31	5	7,5	10,7
Hg^2O	208	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00	100	100,0	100,0

($Hg^2O = 2 . 1265,823 + 100 = 2631,646$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. Durch das Licht, schon das Tageslicht, oder durch gelindere Erhitzung (nach DONOVAN, nicht nach A. VOGEL., *Ann. Chim.* 84, 221, schon bei 100°), in Quecksilber und in Oxyd. Durch Glühhitze in Quecksilber und Sauerstoffgas. Durch wässrige phosphorige Säure in Quecksilber und Phosphorsäure. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA OLIVA. Durch Kalium und Natrium ungefähr beim Schmelzpuncte dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung und schwacher Detonation, in Quecksilber und in Alkali. GAY-LUSSAC u. THENARD. Verpufft, mit Phosphor geschlagen. — Wird langsam durch Phosphorwasserstoffgas zersetzt. GRAHAM. — Gibt, mit wässrigem Iodkalium gekocht, Quecksilber und Einfach-Iodquecksilberkalium, und wenn das Oxydul überschüssig ist, zugleich Halb-Iodquecksilber. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 189). — Zerfällt auf dieselbe Weise in concentrirter Salmiaklösung unter Ammoniakentwicklung in Quecksilber und in salzsaures Quecksilberoxyd. PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 27), L. THOMPSON (*Phil. Mag. J.* 10, 179). — Auch kohlensaures Ammoniak zersetzt das Oxydul in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall. WITTSTEIN.

Verbindungen. Mit Säuren zu *Quecksilberoxydulsalzen.* — Man erhält sie theils durch Auflösen überschüssigen Quecksilbers in einigen oxydirenden Säuren, wie Salpeter- oder Schwefel-Säure; theils durch Auflösen des Oxyduls in Säuren; theils durch doppelte Affinität. — Die basischen sind meistens gelb, die normalen sind weifs; die meisten lösen sich in Wasser, röthen Lackmus und schmecken metallisch; sie wirken nicht sehr heftig auf den menschlichen Körper. Einige normale Salze werden schon durch Wasser in sich auflösendes saures und in unaufgelöst bleibendes basisches Salz zersetzt.

Die Quecksilberoxydulsalze werden durch folgende Stoffe metallisch gefällt: Durch Kohle. Unter salpetersaurem Quecksilberoxydul [472] bedeckt sich Kohle in 2 Tagen mit Quecksilberkügelchen. BOECK. — Durch Phosphor. Phosphor überzieht sich unter salpetersaurem Quecksilberoxydul bald mit Quecksilber. BOECK, FISCHER. — Durch phosphorige und unterphosphorige Säure. Aus den Quecksilberoxydulsalzen fällen diese Säuren fein vertheiltes Quecksilber. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA OLIVA. Eine mit der Auflösung auf Papier gemachte Schrift, in einer Flasche aufbewahrt, welche Phosphor hält, wird metallisch. GROTTHUSS. — Durch schweflige Säure. Schweflige Säure fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul sogleich metallisches Quecksilber als schwarzgraues Pulver; aber auch bei überschüssiger schwefliger Säure bleibt selbst nach mehreren Tagen Quecksilber gelöst, welches beim

Kochen sogleich niederfällt. A. Vogel. — Durch Zinn, Kadmium, Eisen, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon und Arsen. — Zink, Kadmium, Blei, Kupfer und Wismuth fällen aus salpetersaurem Quecksilberoxydul in 24 Stunden alles Quecksilber; bei den andern Metallen zeigt sich noch Quecksilber in der Lösung. [Schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Halb-Chlorquecksilber wird durch Zink nicht reducirt. Rose (*Pogg.* 70, 311). L.] Eisen ist ohne alle Wirkung [weil es passiv wird]. Bisweilen entsteht zugleich ein weifser oder gelber Niederschlag; dieser ist bei Zink, Kadmium und Kupfer basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul, bei Wismuth einfach-salpetersaures Wismuthoxyd, bei Blei basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul und Bleioxyd zugleich; das Zinn überzieht sich mit einem braunen Pulver, und das Antimon mit einem gelbbraunen, welches immer dunkler wird, und nach einigen Tagen in Quecksilberkügelchen übergeht. Fischer (*Pogg.* 9, 258). Auch Messing, Silberzink, Silberzinn, Silberblei und Silberkupfer reduciren das Quecksilber; das Silberkupfer, wenn es auf 1 Th. Kupfer höchstens 3 Th. Silber hält. Fischer (*Pogg.* 12, 504). — Auch Eisen und Arsen fällen bei gewöhnlicher Temperatur die Quecksilberoxydulsalze. Orfila (*J. Chim. med.* 6, 321). Sehr concentrirtes salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Eisen, welches darin passiv wird, nicht gefällt, verdünnteres, so wie essigsaures Quecksilberoxydul leicht. Gm. — Kupfer überzieht sich in der Quecksilberlösung mit einer matten grauen Haut, die beim Reiben zwischen Papier silberweifs wird. — Durch salzsaures Zinnoxydul. Dieses fällt zuerst Halb-Chlorquecksilber, welches hierauf in metallisches Quecksilber übergeht. Man versetze das Quecksilbersalz mit concentrirter Salzsäure, löse krystallisirtes salzsaures Zinnoxydul im Ueberschuss darin auf, und erhitze. Soubeiran. — Durch Eisenvitriol. Keir (*Schw.* 53, 166), Orfila. Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt Eisenvitriol zuerst ein weifses Pulver von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welches bald grau wird, und aus Quecksilberkügelchen besteht. Gm. — Durch einige organische Verbindungen. Zucker fällt beim Kochen aus essigsaurem Quecksilberoxydul metallisches Quecksilber nebst wenig Oxydul. A. Vogel. Terpenthinöl reducirt das Quecksilber aus den Oxydulsalzen. Orfila. — Blausäure fällt aus den Quecksilberoxydulsalzen die Hälfte des Quecksilbers unter Bildung von Cyanquecksilber. $Hg^2O + HCy = Hg + HgCy + HO$.

Hydrothion und Hydrothionalkalien geben mit den Quecksilberoxydulsalzen einen schwarzen Niederschlag von Halb-Schwefelquecksilber. Auch bei einer ungenügenden Menge des Fällungsmittels ist der Niederschlag schwarz. Derselbe löst sich nicht in einem Ueberschuss von Ammoniak oder von Hydrothion-Ammoniak. H. Rose (*analyt. Chemie*). Auch in der Wärme erfolgt nicht die geringste Auflösung; hält aber das Hydrothion-Ammoniak überschüssigen Schwefel, so geht der schwarze Niederschlag in Zinnober über. Gm. Er löst sich in einem Ueberschuss des Hydrothionalkali's unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers [?]. Mialhe (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 170). Er löst sich in Kalilauge unter Abscheidung von Quecksilber, und aus dem [473] Filtrat fällen Säuren Einfach-Schwefelquecksilber. H. Rose. Absoluter Weingeist, mit 6 Maafs Hydrothiongas verbunden, wirkt nicht auf die trocknen Quecksilbersalze. Parnell. — Freie Niederschwefelsäure fällt die Quecksilberoxydulsalze schwarz. Langlois. — Unterschwefligsaure Alkalien fällen Schwefelquecksilber, und die Flüssigkeit hält Schwefelsäure. H. Rose (*Pogg.* 33, 241). — Hydriod und Iodkalium fällt grünes Halb-Iodquecksilber. $Hg^2O,NO^5 + KJ = Hg^2J + KO,NO^5$. Der Niederschlag löst sich in überschüssigem Iodkalium. — Hydrobrom und Bromkalium fällen die Quecksilberoxydulsalze weifs. — Salzsäure und gelöste Chlormetalle schlagen aus ihnen weifses Halb-Chlorquecksilber nieder. Bei gröfserer Concentration der Flüssigkeit ist der Niederschlag käsig, bei gröfserer Verdünnung feinpulvrig, bei sehr grofser bewirkt er Opalisiren der Flüssigkeit. Dieses zeigt sich noch bis zu 80000facher Verdünnung. Pfaff. Der Niederschlag löst

sich kaum merklich im Ueberschuss des Fällungsmittels; er schwärzt sich mit Kali oder Ammoniak.

Aetzende Alkalien schlagen aus den Salzen schwarzes Quecksilberoxydul nieder. Bei Anwendung von Ammoniak pflegt der Niederschlag etwas von dem neugebildeten Salze zu enthalten. — [Nach LEFORT (*N. J. Pharm.* 8, 5) bildet der durch kaustische Alkalien in Quecksilberoxydulsalzen hervorgebrachte Niederschlag mit Blattgold-Amalgam und muss daher für ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber angesehen werden. W.] — Einfach-kohlensaures Kali fällt gelbes, und zweifach-kohlensaures Kali fällt weifses kohlensaures Quecksilberoxydul, in überschüssigem kohlensauren Alkali etwas löslich, und sich beim Kochen unter Entwicklung der Kohlensäure schwärzend. — Sehr kleine Mengen von kohlensaurem Ammoniak geben einen grauen, gröfsere einen schwarzen Niederschlag. — Kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk, so wie kohlensaure Bittererde, fällen die Quecksilberoxydulsalze schon in der Kälte. DEMARÇAY. — Phosphorsaures Natron fällt weifses phosphorsaures Oxydul. Bis zu 10000facher Verdünnung. PFAFF. — Chromsaure Alkalien fällen lebhaft ziegelrothes chromsaures Quecksilberoxydul.

Kleesäure gibt einen weifsen Niederschlag von kleesaurem Quecksilberoxydul. Eben so kleesaure Alkalien, bis zu 10000facher Verdünnung. PFAFF. — Einfach-Cyaneisenkalium erzeugt einen dicken weifsen, und Anderthalb-Cyaneisenkalium einen rothbraunen, bei längerem Stehen weifs werdenden Niederschlag. — Galläpfeltinctur fällt die Quecksilberoxydulsalze braungelb. — Die meisten nicht in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalze lösen sich in Salpetersäure.

B. *Quecksilberoxyd.* HgO.

***Rothes Quecksilberoxyd*, *Deutoxyde de Mercure*.**

Bildung. 1. Quecksilber, längere Zeit an der Luft bis zu seinem Siedpuncte erhitzt, wird ohne alle Feuerentwicklung zu Oxyd. — Leitet man die 2 Pole von HARE's Deflagrator in 2 Gefäfse voll Quecksilber, und lässt aus dem oberen Gefäfse ins untere das Quecksilber durch eine enge Oeffnung in einem feinen Strom laufen, so erfolgt nach HARE feurige Verbrennung. Auch das blaue Licht, welches sich zeigt, so oft man die Kette eines stärkeren galvanischen Apparates durch Eintauchen des Verbindungsdrahtes in Quecksilber schliefst, ist von der Verbrennung [474] des Quecksilbers abzuleiten. — 2. Beim Erhitzen des Metalls mit überschüssiger Salpeter- oder Schwefel-Säure.

Darstellung. 1. Durch monatlanges Erhitzen des Quecksilbers in einem mit Luft gefüllten, mit einer langen, lose verschlossenen Röhre versehenen Glaskolben bis zum Kochen. *Mercurius praecipitatus per se.* — 2. Durch Zersetzung des salpetersauren Oxyds oder Oxyduls, welche man, um Salpetersäure zu sparen, zuvor noch mit gleichviel Quecksilber, unter Befeuchten mit etwas Wasser, bis zur Extinction zusammenreiben kann, mittelst höherer, langsam steigender Temperatur in einem Tiegel, oder besser, in einem mit Sand umgebenen Glasgefäfse, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt. *Mercurius praecipitatus ruber.* Zu starke Hitze ist zu vermeiden. — Im Kleinen erhält man so das Oxyd als ein mattes Pulver, im Handel kommt es in glänzenden Krystallkörnern vor. Nach GAY-LUSSAC liefern die kleinen Krystalle des salpetersauren Quecksilberoxyduls im ungepulverten Zustande die letztere, im

gepulverten die erstere Form. Ohne Zweifel gestattet die bei der Bereitung im Grofsen viel langsamer steigende Erhitzung eine vollständigere Krystallisation des Oxyds. Aufserdem hält käufliches Quecksilberoxyd nach WINCKLER (*Repert.* 31, 475) 2 Proc. Salpeter, welcher vielleicht auch einen Einfluss ausübt; doch scheint er nicht wesentlich zu sein, da auch das nach (1) bereitete Oxyd in Krystallschuppen erscheint. — 3. Man fällt ein gelöstes Quecksilberoxydsalz durch überschüssiges Kali und wäscht aus. [Ist nach SCHAFFNER Quecksilberoxydhydrat. L.]

Unreinigkeiten: 1. *Basisch-salpetersaures Oxyd*, wenn nicht hinreichend erhitzt wurde. Entwickelt, in einer Retorte gelinde geglüht, salpetrige Dämpfe. Lässt sich auf diese Weise reinigen, oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge, und Auswaschen mit Wasser. — 2. *Salpeter.* Lässt sich völlig durch kochendes Wasser ausziehen. WINCKLER. — 3. *Mennige.* Bleibt bei stärkerem Glühen des Quecksilberoxyds in einer Glasröhre als geschmolzenes Bleioxyd, und beim Auflösen in Salpetersäure als Bleihyperoxyd. — 4. *Ziegelmehl.* Bleibt beim Glühen oder Auflösen des Oxyds in Salpetersäure. — 5. *Zinnober.* Bleibt beim Auflösen des Oxyds in Salzsäure.

Eigenschaften. Spec. Gew. 11,000 POL. BOULLAY, 11,074 HERAPATH, 11,1909 KARSTEN, 11,29 bei 4°, im luftleeren Raume, ROYER u. DUMAS. — Krystallisirt in stumpfen Rhomboedern. So fand es sich wenigstens in einem Glase, welches *Aqua phagadaenica* (ein Gemisch von Kalkwasser und Einfach-Chlorquecksilber) enthielt. SALADIN (*J. Chim. med.* 7, 530). Gewöhnlich krystallischkörnig, und schuppig, glänzend und lebhaft ziegelroth; wird beim Pulvern immer heller pomeranzengelb; im Kleinen bereitet: matte, bräunlich ziegelrothe, lockere erdige Masse oder Pulver; durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalze durch Alkali erhalten: hell pomeranzengelbes Pulver. — Wird bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violettschwarz. Schmeckt widrig metallisch; heftiges scharfes Gift.

PELOUZE (*Compt. rend.* 16, 50) nimmt an, das gewöhnliche krystallischkörnige Quecksilberoxyd unterscheide sich dadurch von dem nach (3) durch Kali gefällten, dass ersteres krystallisches, letzteres amorphes Oxyd sei. Hieraus erklärt derselbe ihr verschiedenes chemisches Verhalten. Glüht man gleiche Mengen beider Oxyde unter derselben Muffel, so verflüchtigt sich das amorphe in einem Zeitraum, in welchem die Zersetzung des krystallischen kaum angefangen hat. Trocknes [475] Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur höchst langsam auf das krystallische Oxyd (wobei unterchlorige Säure gebildet wird), und nur etwas schneller, wenn es gepulvert ist; aber auf das gefällte Oxyd (3) wirkt es so heftig, dass dieses ins Glühen kommt; auch wenn man das Oxyd (3) zuvor bis auf 300 bis 400° erhitzt hatte, wirkt es auf trocknes Chlor schon in einigen Minuten. PELOUZE. — Gegen diese Ansicht sprechen folgende Versuche von GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* 16, 309). Wenn man gleiche Mengen durch Kochen des Quecksilbers an der Luft erzeugtes Oxyd (1) und durch Fällung mit Kali erhaltenes (3) in 2 unten zugeschmolzenen Glasröhren in demselben schmelzenden Metallgemisch allmälig erhitzt, dann wieder abkühlt, dann wieder erhitzt u. s. w., so fangen beide bei demselben Grade der Erhitzung an, Sauerstoff zu entwickeln, und hören beide bei demselben Grade der Erkältung auf; allerdings entwickelt (3) in derselben Zeit etwas mehr Sauerstoff, ist aber (1) zuvor gepulvert, so ist der Unterschied gering. — Trocknes Chlorgas erzeugt allerdings mit (1) viel weniger unterchlorige Säure, als mit (3), dieses ist aber aus der weit geringeren Oberfläche, die es darbietet, und welche bald mit Chlorquecksilber überzogen wird, abzuleiten; wegen der langsamen Wirkung kann keine Erhitzung eintreten, welche bei (3) die Zersetzung beschleunigt. Unter Wasser verhalten sich beide Oxyde nach PELOUZE selbst gegen Chlor gleich, weil sich hier das gebildete Chlorquecksilber löst. Hiernach ist das Oxyd (3) nicht amorphes, sondern fein vertheiltes krystallisches. GAY-LUSSAC.

			SEFSTRÖM.	ERDMANN u. MARCHAND.	FOURCR. u. THEN.	DONOVAN.	PROUST.	V. ROSE.	ZABOADA, BRAAMC. u. SIQ. OL.	CHENEVIX.
Hg	100	92,59	92,68	92,596	92,4	92,75	92	91	90	85
O	8	7,41	7,32	7,404	7,6	7,25	8	9	10	15
HgO	108	100,00	100,00	100,000	100,0	100,00	100	100	100	100

Zersetzungen. Das Quecksilberoxyd schwärzt sich allmälig im Sonnenlicht. Nach GUIBOURT, weil es oberflächlich in Sauerstoffgas und Metall, nach DONOVAN, weil es in Sauerstoffgas und Oxydul verfällt. — In der Glühhitze verflüchtigt es sich völlig, in Sauerstoffgas und Quecksilberdampf zersetzt. Ein Theil des Quecksilberdampfes nimmt wieder Sauerstoff auf, und das wieder erzeugte Oxyd bedeckt das übergehende Quecksilber und macht es zäher im Fluss. — Mit Phosphor verpufft das Oxyd unter dem Hammer. Mit Phosphor und Wasser gekocht, liefert es Phosphorquecksilber und wässrige Phosphorsäure, PELLETIER; bei gewöhnlicher Temperatur liefert es laufendes Quecksilber und Phosphoroxyd, ohne dass ins Wasser Phosphorsäure oder phosphorige übertreten. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. Es entsteht auch ein phosphorsaures Salz. GM. Wässrige phosphorige Säure bildet Quecksilber und wässrige Phosphorsäure. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. — Quecksilberoxyd, mit Schwefel gemengt und in einer Retorte erhitzt, bewirkt eine fürchterliche Explosion. PROUST (*Gilb.* 25, 175). — Concentrirte schweflige Säure verwandelt beim Kochen das Oxyd unter Schwefelsäurebildung sogleich in laufendes Quecksilber. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden kleinere Mengen der Säure unter einer Temperaturerhöhung von 7,5° ein weifses Pulver von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, von welchem ein Theil in die Flüssigkeit übergeht; dieses wird durch überschüssige schweflige Säure grau, und sehr langsam völlig zu Quecksilber reducirt. [476] Bevor dieses vollständig erfolgt ist, hält die Flüssigkeit noch Quecksilber, trübt sich zwar nicht mit Kochsalz, wird aber durch Hydrothionammoniak schwarz gefällt, und setzt bei längerem Stehen oder sogleich beim Erhitzen metallisches Quecksilber als graues Pulver ab, und zwar, wenn es nicht an schwefliger Säure fehlt, alles. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 273). — Kalium und Natrium, bis zum Schmelzen erhitzt, zersetzen das Quecksilberoxyd unter heftiger Feuerentwicklung und schwacher Verpuffung in Quecksilber und Alkali. GAY-LUSSAC u. THENARD. Zinkfeile, Zinnfeile, oder Antimonpulver, mit dem Oxyd erhitzt, bewirken ebenfalls feurige Zersetzung. — Mit salzsaurer Zinnoxydullösung übergossen, verwandelt sich das Oxyd unter einer 60° betragenden Temperaturerhöhung in Metall, und in salzsaures Zinnoxyd, von welchem ein Theil als basisches Salz niederfällt. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 80). — Eisenoxydulhydrat verwandelt das Quecksilberoxyd in Oxydul; ähnlich wirken Eisenoxydulsalze. DUFLOS (*Schw.* 65, 115). — Auch erhitzte Zuckerlösung verwandelt das Oxyd in Oxydul. A. VOGEL. — Chlorgas zersetzt das Oxyd in der Glühhitze in Sauerstoffgas und Einfach-Chlorquecksilber, bei niedrigerer Temperatur in unterchlorige Säure und Einfach-Chlorquecksilber. Letzteres kann sich mit dem überschüssigen Oxyd zu Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber verbinden. Leitet man trocknes Chlorgas über gefälltes Oxyd (3), so steigt die Wärmeentwicklung bis zum Glühen, und man erhält Sauerstoffgas, PELOUZE; wird aber das Oxyd mit Kältemischung umgeben, PELOUZE, oder ist es mit viel Sand oder schwefelsaurem Kali ge-

mengt, welche zu starke Temperaturerhöhung hindern, GAY-LUSSAC, so erhält man unterchlorige Säure. Diese entsteht auch bei Anwendung von Oxyd (3), welches zuvor auf 300 bis 400° erhitzt wurde, oder von Oxyd (1 oder 2), weil hier die Wirkung langsamer erfolgt. Eben so entsteht unterchlorige Säure, wenn man das Chlorgas durch das in Wasser vertheilte Oxyd leitet. BALARD. In der Siedhitze bildet sich hierbei nach BRAAMCAMP u. SIQUEIRA eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber und von chlorsaurem Oxyd.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — [*α. Quecksilberoxyd-Hydrat.* — Nach SCHAFFNER (*Ann. Pharm.* 51, 181) ist der gelbe von Kali in Quecksilberoxydsalzen entstehende Niederschlag ein Hydrat, welches 3 At. Wasser hält.

			SCHAFFNER.
HgO	108	80	79,77
3HO	27	20	20,23
HgO + 3HO	135	100	100,00 W.]

β. Wässriges Quecksilberoxyd. — Das Quecksilberoxyd löst sich in geringer Menge in Wasser, THOMSON; die Lösung schmeckt stark metallisch, grünt Veilchensaft, überzieht sich an der Luft mit glänzenden Häutchen metallischen Quecksilbers, wird durch Hydrothion gebräunt, GUIBOURT, und wird durch wenig verdünntes Ammoniak, welches mit dem Quecksilberoxyd eine minder lösliche Verbindung erzeugt, milchig getrübt, GUIBOURT, DONOVAN. — Diese zum Theil bestrittene Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Wasser wird durch folgende Beobachtungen bestätigt: Das durch Salpetersäure erhaltene Oxyd (2) und das gefällte Oxyd (3) löst sich wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser. ANTHON (*Repert.* 58, 305). Wendet man durch Salpetersäure erzeugtes Oxyd (2) an, und befreit es entweder durch eine Hitze, bei welcher viel Oxyd in Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, oder durch Auskochen mit Kali von aller Salpetersäure, so nimmt das Wasser auch bei 20maligem Auskochen immer wieder Oxyd auf. MARCHAND (*Pogg.* 42, 459). — Aber auch das nach (1) bereitete Oxyd, welches also nicht etwa dem Gehalt an einer Säure seine Löslichkeit verdanken kann, liefert mit Wasser von 10° eine Flüssigkeit, welche zwar Veilchensaft grünt, aber nicht durch Hydrothionammoniak [477] gebräunt wird; die mit kochendem Wasser erhaltene Lösung bläut geröthete Lackmustinctur und bräunt sich mit Hydrothionammoniak. BOUDET (*J. Pharm.* 24, 253; auch *J. pr. Chem.* 14, 248). Dasselbe fanden GOSSMANN (*Repert.* 61, 312) (noch vor BOUDET) und MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 372).

b. Mit Säuren zu *Quecksilberoxydsalzen.* — Man erhält sie durch Auflösen des Oxyds in Säuren durch doppelte Affinität und durch Auflösen des Quecksilbers in erhitzter überschüssiger Schwefel- oder Salpeter-Säure. Auch beim Kochen des Oxyds mit verschiedenen Ammoniaksalzen entsteht unter Ammoniakentwicklung ein Quecksilberoxydsalz. So mit schwefelsaurem, salzsaurem, salpetersaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak. PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 27), BRETT und L. THOMPSON (*Phil. Mag. J.* 10, 97 u. 179), WITTSTEIN (*Repert.* 57, 42). Sogar der salzsauren Bittererde, BERZELIUS, und, wie es scheint, auch dem salzsauren Kalk, wenn sie in concentrirten Lösungen mit Quecksilberoxyd gekocht werden, entzieht dieses einen Theil der Säure. — Die Quecksilberoxydsalze sind, wenn die Säure nicht gefärbt ist, im normalen Zustande meistens farblos, im basischen gelb. Sie sind heftige scharfe Gifte, und schmecken unangenehm metallisch. Die normalen Salze röthen Lackmus. Einige von ihnen werden schon durch Wasser in sich lösendes saures, und in ungelöst bleibendes gelbes, basisches Salz zersetzt. Ihre wässrigen Auflösungen werden gröfstentheils durch dieselben Stoffe metallisch gefällt, wie die der Quecksilber-

oxydulsalze (III, 471), nur dass vor der Reduction des Quecksilbers die Oxydsalze oft erst in Oxydulsalze übergeführt werden. Kleinere Mengen von phosphoriger Säure verwandeln die Oxydsalze in Oxydulsalze, gröfsere fällen alles Quecksilber metallisch. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. — Schweflige Säure fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxyd zuerst weifses schwefelsaures Quecksilberoxydul, welches durch mehr schweflige Säure in 24 Stunden völlig in Quecksilber verwandelt wird; doch bleibt selbst bei überschüssiger schwefliger Säure etwas Quecksilber gelöst, welches erst beim Kochen niederfällt. Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd löst sich in schwefliger Säure unter einer weifsen, von schwefelsaurem Quecksilberoxydul herrührenden Trübung, und setzt beim Kochen alles Quecksilber metallisch ab. A. VOGEL. Das Verhalten des Aetzsublimats gegen schweflige Säure s. bei diesem. — Dieselben Metalle, welche das Quecksilber aus dem salpetersauren Oxydul reduciren, stellen es auch aus dem salpetersauren Oxyd wieder her, nur langsamer, und es scheidet sich dabei mehr weifses oder gelbes Pulver ab, welches bei Zink, Kadmium und Kupfer basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul ist, bei Wismuth einfach-salpetersaures Wismuthoxyd, und bei Antimon und Blei ein Gemeng von basischem Quecksilber- und basischem Antimon- oder Blei-Salz. [Aus mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzten Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxyd, oder der neutralen wässrigen Lösung von Einfach-Chlorquecksilber wird durch Zink alles Quecksilber metallisch gefällt, ohne sich mit dem Zink zu amalgamiren: in einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Einfach-Chlorquecksilbers amalgamirt sich das Zink schnell und das Quecksilber wird erst nach längerer Zeit mit Zink verbunden gefällt. Aehnlich verhalten sich Schwefel- und Salpetersäure; dabei wird Halb-Chlorquecksilber gefällt. Die Einwirkung von Salzsäure auf Zink wird daher durch Zusatz von Sublimatlösung unterbrochen. ROSE (*Pogg.* 70, 311). L.] — Zinn erzeugt augenblicklich schwarzbraune Wolken, welche aufsteigen, haarförmig erstarren, an der Oberfläche der Flüssigkeit Metallglanz annehmen und in ein Metallhäutchen übergehen; zugleich entsteht etwas gelbes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd. Eisen ist ohne alle Wirkung. FISCHER (*Pogg.* 9, 258). — Das Verhalten der Metalle gegen Einfach-Chlorquecksilber s. bei diesem. — Bringt man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines Quecksilberoxydsalzes ein Stück Zinn in Berührung mit einer Goldplatte, so wird diese amalgamirt, und verliert diese silberweifse Färbung nicht unter Salzsäure, dagegen beim Erhitzen. SMITHSON. Hierbei dürfen auf 1 Th. Einfach-Chlorquecksilber höchstens 5000 Th. Wasser kommen, wenn sich das Gold noch deutlich weifs färben soll. LASSAIGNE. — Wenig salzsaures Zinnoxydul fällt aus den Quecksilberoxydsalzen Halb-Chlorquecksilber; [478] mehr Zinnlösung verwandelt dieses in Quecksilber. — Der Zucker verwandelt beim Kochen das essigsaure Quecksilberoxyd in essigsaures Oxydul. A. VOGEL.

Phosphorwasserstoffgas, durch die Lösung der Quecksilberoxydsalze geleitet, fällt eine theils weifse, theils gelbe Verbindung von Drittel-Phosphorquecksilber mit einem Theil des angewandten Quecksilberoxydsalzes, welcher auch durch einen Ueberschuss des Phosphorwasserstoffgases nicht weiter zersetzt wird. H. ROSE (*Pogg.* 40, 75). — Arsenwasserstoffgas gibt in der Sublimatlösung einen braungelben Niederschlag. H. ROSE. — Hydrothion oder Hydrothionalkalien im Ueberschuss fällen amorphes Einfach-Schwefelquecksilber in schwarzen Flocken. — Noch bei 20000 Th. Wasser auf 1 Th. Einfach-Chlorquecksilber zeigt sich mit Schwefelkalium eine schwache Bräunung der Flüssigkeit, und bei 40000 Th. Wasser eine schwache grünbraune Färbung. LASSAIGNE. Absoluter Weingeist, welcher 6 Maafse Hydrothiongas absorbirt hat, wirkt nicht auf trockne Quecksilberoxydsalze. PARNELL. Der schwarze Niederschlag löst sich nicht in Hydrothion-Ammoniak oder -Kali. (Nach MIALHE, *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 170, löst er sich darin völlig.) Auch in Ammoniak löst sich nicht das schwarze Schwefelquecksilber, dagegen völlig in Kali, wenn genug Hydrothion-Ammoniak vorhanden ist, durch Säuren wieder fällbar. H. ROSE. Er geht beim Uebergiefsen mit wässrigem hydrothionigen Ammoniak oder Kali langsam in der Kälte, schnell

beim Erwärmen in ein rothes Pulver von Zinnober über. — Eine ungenügende Menge von Hydrothion oder Hydrothion-Alkali fällt aus den meisten Quecksilberoxydsalzen eine weifse Verbindung von Schwefelquecksilber und unzersetztem Salz. H. Rose (*Pogg.* 13, 59). Oft ist der Niederschlag anfangs schwarz, braun oder gelb, durch überwiegendes Schwefelquecksilber, wird aber durch Aufnahme von unzersetztem Salz aus der Flüssigkeit bald weifs. Nur aus der Lösung des Cyanquecksilbers fällen auch ungenügende Mengen von Hydrothion reines schwarzes Schwefelquecksilber. — Salz- oder salpetersaures Quecksilberoxyd geben mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron einen weifsen, sich wieder lösenden Niederschlag; bei weniger Natronsalz bleibt der weifse Niederschlag ungelöst, wird sogleich gelb, dann braun, dann langsam in der Kälte, schnell beim Kochen zu schwarzem Einfach-Schwefelquecksilber. Bei überschüssigem Quecksilberoxydsalz behält der weifse Niederschlag, welcher eine Verbindung von Schwefelquecksilber und Quecksilberoxydsalz ist, seine Farbe. H. Rose (*Pogg.* 33, 240). Der Niederschlag ist schön citronengelb, färbt sich bei überschüssigem salpetersauren Quecksilberoxyd gelbweifs, und bei überschüssigem unterschwefligsauren Alkali, welches einen Theil löst, braun, dann schwarz. Salzsäure und Salmiak färben ihn rothgelb bis gelbbraun, Salpetersäure hellgelb bis weifs, und kohlensaures Ammoniak langsam schwarz. Essigsäure löst ihn nicht. Wackenroder (*Repert.* 61, 24). — Hydriod und Iodkalium fällen aus den Quecksilberoxydsalzen scharlachrothes Iodquecksilber. Im Anfange erscheint der Niederschlag sehr blassroth. Er ist sowohl in einem Ueberschuss des Quecksilberoxydsalzes, als des Iodkaliums löslich. — Auf 1 Th. Einfach-Chlorquecksilber darf das Wasser nicht über 5000 Th. betragen, wenn sich der rothe Niederschlag noch zeigen soll. Lassaigne. — Hydrobrom und Bromkalium, Salzsäure und Kochsalz fällen nicht die Quecksilberoxydsalze.

[479] Aetzendes und kohlensaures Ammoniak gibt mit den Quecksilberoxydsalzen einen weifsen Niederschlag. Derselbe hält in der Regel eine Verbindung von Amidquecksilber mit unzersetztem Quecksilberoxydsalz, und löst sich nicht in überschüssigem Ammoniak. Bei 10000 Th. Wasser auf 1 Th. Einfach-Chlorquecksilber bewirkt Ammoniak Trübung und Niederschlag, bei 20000 Th. Wasser schwaches und bei 40000 Th. kaum merkliches Opalisiren. Lassaigne (*J. Chim. med.* 8, 582). — Ueberschüssige fixe Alkalien geben einen hellpomeranzengelben Niederschlag. Dieser ist fein vertheiltes trocknes Oxyd, kein Oxydhydrat. Proust. Hält die Lösung viel freie Säure, so gibt Kali keinen oder erst nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag. Hält sie ein Ammoniaksalz, so ist der durch Kali erzeugte Niederschlag weifs. Gegenwart von Zucker, Gummi und andern fixen organischen Verbindungen bewirkt, dass die verdünnte Quecksilberlösung mit Kali erst nach längerer Zeit einen schwarzen Niederschlag gibt, und die concentrirtere sogleich einen schmutziggelben, der in einigen Stunden, oder beim Kochen sogleich, durch Reduction des Oxyds in Oxydul, schwarz wird. — Einfach-kohlensaures Kali oder Natron fällt braunrothes kohlensaures Oxyd. Gegenwart von Salmiak und von organischen Stoffen wirkt hier, wie bei ätzenden fixen Alkalien. — Zweifach-kohlensaures Kali gibt mit schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxyd sogleich einen braunrothen Niederschlag. Aber mit salzsaurem erzeugt es einen weifsen, der sich in einigen Minuten erst röthlich, dann tief purpurroth färbt. Schindler (*Mag. Pharm.* 33, 29). Hält das Kalisalz nicht völlig 2 At. Kohlensäure, so ist der Niederschlag von Anfang an braunroth. Schindler. — Kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk, so wie kohlensaure Bittererde, fällen die Quecksilberoxydsalze schon in der Kälte. Demarçay. — Phosphorsaures Natron schlägt aus den meisten Quecksilberoxydsalzen (nicht aus dem salzsauren) weifses phosphor-

saures Quecksilberoxyd nieder. Bis zu 500facher Verdünnung. PFAFF. — Chromsaures Kali gibt mit nicht zu verdünnten Lösungen einen gelbrothen Niederschlag. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt mit der nicht zu verdünnten Lösung einen weifsen, sich bei längerem Stehen bläuenden Niederschlag. — Galläpfeltinctur fällt die Oxydsalze, mit Ausnahme des salzsauren, pomeranzengelb. — Wässriges Cyanquecksilber erzeugt nicht die meisten dieser Reactionen.

Die nicht in Wasser löslichen Quecksilberoxydsalze lösen sich fast alle in Salzsäure oder Salpetersäure; mehrere auch in salz- oder salpeter-saurem Ammoniak. — Mehrere Quecksilberoxydsalze bilden mit denen des Ammoniaks, Kali's und Natrons Doppelsalze.

c. Mit Ammoniak.

Salpetersaures Quecksilberoxyd setzt im Kreise der Volta'schen Säule am + Draht anfangs etwas *Hyperoxyd* ab, welches sich später in basisch [?] salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 218).

Quecksilber und Kohlenstoff.

A. *Kohlensaures Quecksilberoxydul.* — Fällt beim Vermischen des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit kohlensaurem Kali oder Natron als ein gelbes Pulver nieder. Um [480] das Salz mit Kohlensäure völlig gesättigt zu erhalten, mischt man salpetersaures Quecksilberoxydul mit etwas überschüssigem zweifach-kohlensauren Kali, stellt das Gemisch einige Tage unter öfterem Umrühren hin, damit alles dem Niederschlage beigemengte basisch-salpetersaure Quecksilberoxydul zersetzt werde, wäscht ihn dann möglichst schnell, und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl. SETTERBERG (*Pogg.* 19, 59). Dieses Präparat gibt die Analyse a. Oder man reibt das krystallisirte salpetersaure Quecksilberoxydul mit zweifach-kohlensaurem Natron und Wasser zusammen, und wäscht schnell aus. H. ROSE (*Pogg.* 53, 117). — Das Salz hat grofse Neigung, unter Verlust der Kohlensäure in ein Gemenge von Oxyd und Metall zu zerfallen. Dieses erfolgt schon beim Hinstellen unter schwach erwärmtem Wasser, WITTSTEIN, und sogleich beim Kochen, H. ROSE. Bereitet man das Salz durch Fällen mit einfach-kohlensaurem Kali oder Natron, so schwärzt ein Ueberschuss desselben durch Entziehung der Kohlensäure den Niederschlag. PFAFF. Wässriges Ammoniak schwärzt den Niederschlag, löst ihn bei der Digestion unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber auf, setzt dann an der Luft ein weifses Pulver ab, und lässt beim Verdunsten Quecksilberoxyd-Ammoniak. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 42). An der Luft verwandelt sich das Salz in Quecksilberoxyd. PROUST.

SETTERBERGS Analysen sind mit folgenden Präparaten angestellt: a. Nach der oben angeführten Weise SETTERBERGS bereitet. — b. Man verfährt eben so, trocknet jedoch, statt im Vacuum, an der Luft. — c. Man tröpfelt salpetersaures Quecksilberoxydul in zweifach-kohlensaures Kali, wäscht und trocknet an der Luft, wobei der Niederschlag schwärzlich wird; er ist frei von Salpetersäure. — d. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch überschüssiges zweifach-kohlensaures Kali, filtrirt sogleich, wäscht und trocknet. Dieser Niederschlag hält etwas Salpetersäure. SETTERBERG.

			SETTERBERG.			
			a	b	c	d
Hg^2O	208	90,44	90,79	91,49	96,59	92,16
CO^2	22	9,56	9,21	7,89	2,89	7,17
HO	.	.	. .	. .	0,62	0,52	0,67
Hg^2O,CO^2	230	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

B. *Kohlensaures Quecksilberoxyd.* — Einfach-kohlensaures Kali oder Natron fällt salpetersaures Quecksilberoxyd braunroth. Aus Aetzsublimatlösung fällen die zweifach-kohlensauren Alkalien nicht kohlensaures Quecksilberoxyd, sondern Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. — Kocht man das Gemisch des Quecksilberoxydsalzes mit dem zweifach-kohlensauren Alkali, so bleibt im Niederschlage kaum eine Spur Kohlensäure, desto weniger, je länger man kocht. Setterberg. Das braunrothe Salz ist in wässriger Kohlensäure und in kohlensaurem Kali ein wenig löslich. Berzelius. Es löst sich in wässrigem Salmiak. Wittstein, Brett.

			Setterberg.	R. Phillips.
4HgO	432	95,16	94,82	96,1
CO^2	22	4,84	4,78	4,4
HO	.	.	0,40	
$4HgO,CO^2$	454	100,00	100,00	100,5

Setterberg (*Pogg.* 19, 60) fällte salpetersaures Quecksilberoxyd in der Kälte durch überschüssiges zweifach-kohlensaures Kali; Phillips (*Ann. Phil.* 26, 109) durch einfach-kohlensaures.

Mit *Boraxsäure* scheint weder das Quecksilberoxydul, noch das Quecksilberoxyd eine Verbindung einzugehen:

[481] Erhitzte wässrige Boraxsäure löst kein Oxydul auf; sie fällt nicht das salpetersaure Oxydul; damit zur Trockne abgedampft, lässt sie sich durch Weingeist völlig ausziehen, während salpetersaures Oxydul bleibt. Der graugrüne [oder gelbweifse] Niederschlag, welchen Borax mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt, hält keine Boraxsäure, sondern ist basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul. Kleinere Mengen von boraxsaurem Ammoniak geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag, welcher keine Boraxsäure hält, sondern nur Hahnemanns Quecksilber ist; gröfsere Mengen geben einen grauen Niederschlag, ebenfalls frei von Boraxsäure. Gossmann (*Repert.* 61, 311). — Durch Boraxsäure neutralisirter Borax gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen reichlichen hellgelben Niederschlag, welcher basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul ist, dem blofs 1 Proc. Boraxsäure anhängt. Anthon (*Repert.* 63, 22). — Krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul, mit Borax zusammengerieben, gibt bei der Behandlung mit wenig kaltem Wasser einen schmutziggelben Niederschlag, welcher durch mehr Wasser geschwärzt wird, und an kochendes Wasser viel Quecksilberoxydsalz abtritt, während Metall mit etwas Oxyd bleibt. H. Rose.

Wässrige Boraxsäure löst beim Kochen nicht mehr Quecksilberoxyd, als reines Wasser. Sie fällt nicht das salz- oder salpeter-saure Quecksilberoxyd. Dampft man sie mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bis zur Trockne und anfangenden Entwicklung von salpetrigen Dämpfen ab, so lässt sich aus dem rothgelben Rückstande durch Weingeist alle Boraxsäure ausziehen. Der braunrothe, und, bei grofser Verdünnung, dem Musivgold ähnliche Niederschlag, welchen Borax in Sublimatlösung gibt, hält keine Boraxsäure, sondern ist Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. Eben so ist der weifse Niederschlag, welchen salpetersaures Quecksilberoxyd mit kleineren, und der morgenrothe, welchen es mit gröfseren Mengen von Borax erzeugt, basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd. Boraxsaures Ammoniak gibt sowohl mit salzsaurem, als mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen Niederschlag, frei von Boraxsäure; ersterer ist weifser Präcipitat, letzterer hält Quecksilberoxyd, Salpetersäure und Ammoniak. Gossmann. — Auch der mit Boraxsäure neutralisirte Borax gibt mit salzsaurem Quecksilberoxyd einen rothbraunen Niederschlag von Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber, nur dass er weniger beträgt, als mit gewöhnlichem Borax; und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gibt er einen hellgelben Niederschlag von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd, nur 1 Proc. Boraxsäure haltend. Anthon.

Tünnermann (*Kastn. Arch.* 20, 23) will proportionirte Verbindungen des Quecksilber-Oxyduls und -Oxyds mit Boraxsäure erhalten haben.

Quecksilber und Phosphor.

A. *Phosphor-Quecksilber.* — Bildet sich 1. beim Erwärmen des *Aethiops per se* mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphor, Pelletier; 2. beim Digeriren von 2 Th. Quecksilberoxyd mit $1\frac{1}{2}$ Phosphor und mit Wasser, unter gleichzeitiger Bildung von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, Pelletier; 3. beim Zersetzen des erhitzten Kalomels durch Phosphordämpfe, H. Davy; 4. beim Kochen von wässrigem Einfach-Chlorquecksilber mit Phosphor, Boullay; 5. bei der Zersetzung des wässrigen salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Phosphorwasserstoffgas, Thomson; 6. beim Leiten von Phosphorwasserstoffgas durch trocknes, schwach erhitztes Einfach-Chlorquecksilber, wobei sich das Phosphorquecksilber sublimirt, H. Rose. [482] Das Phosphorquecksilber (1 u. 2) ist schwarz, lässt sich mit dem Messer schneiden, lässt bei der Destillation zuerst den Phosphor, dann das Quecksilber übergehen, und verliert an der Luft allmälig seinen Phosphor durch Oxydation desselben. — Das nach (3) bereitete ist braun, H. Davy, braunroth, Berzelius, schmilzt nach H. Davy noch nicht beim Siedpuncte des Quecksilbers, und lässt sich unverändert aufbewahren. — (5) erscheint in dunkelbraunen Flocken. — (6) ist ein pomeranzengelbes Sublimat, welches bei rascherem Erhitzen in Phosphor und Quecksilber zerfällt. H. Rose (*Pogg.* 24, 335).

B. *Phosphorsaures Quecksilberoxydul.* — Halb-phosphorsaures Natron fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul ein weifses Krystallmehl. — Das Salz geht beim Rothglühen unter Entwicklung von Quecksilber in geschmolzenes phosphorsaures Quecksilberoxyd über, welches zu einem gelben Glase erstarrt. Dulong (*Mém. d'Arcueil* 3, 445). Es wird beim Kochen mit Wasser zu einem grauen Gemenge von Quecksilber und unzersetztem Salz, während sich in der Flüssigkeit viel phosphorsaures Oxyd befindet. H. Rose. Es färbt sich unter Salzsäure grau, beim Kochen schwarz, indem sich, unter Ausscheidung von Metall, Oxyd nebst Phosphorsäure löst. Trommsdorff. Es löst sich unvollständig in heifser Salmiaklösung. Brett. Durch Digestion des Salzes mit wässrigem ätzenden oder kohlensauren Ammoniak erhält man ein Filtrat, welches Phosphorsäure und Quecksilberoxyd hält, und einen Rückstand, welcher neben Oxydul auch Oxyd, Metall und Ammoniak hält. Wittstein. Kalte Kalilauge zersetzt das Salz völlig; die Flüssigkeit ist frei von Quecksilber; kohlensaures Kali zersetzt es in der Wärme, und nimmt dabei etwas Quecksilber auf. Wässrige schweflige oder phosphorige Säure reducirt aus dem Salze langsam das Quecksilber. Trommsdorff (*N. Tr.* 17, 1, 263). Das Salz löst sich nicht in Wasser, wässriger Phosphorsäure und Weingeist.

			Trommsdorff, bei 100° getrocknet.
$2Hg^2O$	416	85,35	85,9
PO^5	71,4	14,65	14,4
$2Hg^2O,PO^5$	487,4	100,00	100,3

C. *Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul.* — Beim Zusammenreiben von krystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul mit halb-pyrophosphorsaurem Natron und kaltem Wasser erhält man einen schwärzlichen Niederschlag, während die Flüssigkeit Oxydulsalz hält, frei von Oxyd. Kochen-

des Wasser macht den Niederschlag noch schwärzer unter Auflösung von phosphorsaurem Oxyd und Oxydul. H. ROSE. — Das pyrophosphorsaure Quecksilberoxydul löst sich in überschüssigem pyrophosphorsauren Natron. STROMEYER. — Salpetersaures Quecksilberoxydul gab mir mit halb-pyrophosphorsaurem Natron einen weifsen Niederschlag, der sich in überschüssigem Natronsalz weder schwärzte, noch löste.

[Nach SCHWARZENBERG ist das Salz, welches man beim Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit halb-pyrophosphorsaurem Natron erhält, ein schweres weifses krystallisches Pulver, das sich in Salpetersäure löst und beim Glühen einen Rückstand von metaphosphorsaurem Quecksilberoxyd lässt. Von Salzsäure wird es zersetzt. Frisch bereitet, löst es sich im Ueberschuss des Natronsalzes; die Lösung lässt beim Kochen ein schwarzes Pulver fallen. Nach dem Trocknen bei 100° ist es in pyrophosphorsaurem Natron unlöslich und nimmt in Berührung mit demselben eine schwarze Farbe an. Es enthält 83,45 Proc. Quecksilberoxydul. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 159). W.]

[483] D. *Phosphorsaures Quecksilberoxyd.* — Durch Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyds mit halb-phosphorsaurem Natron. Salzsaures Quecksilberoxyd wird nicht gefällt. — Weifses, schweres Pulver, sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb färbend. TROMMSDORFF. — Backt beim Erhitzen zusammen, fliefst zu einem dunkelgelben Glase, welches beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse erstarrt; entwickelt bei stärkerem Erhitzen im Glasrohr Quecksilber, Sauerstoffgas und phosphorige Säure [?], und lässt einen nicht sauren, nicht in Wasser löslichen, noch Quecksilberoxyd haltenden Rückstand, welcher bei längerem Glühen völlig verdampft. TROMMSDORFF. Wässriges Ammoniak nimmt aus dem Salze aufser Phosphorsäure auch etwas Quecksilberoxyd auf. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 60). Kalilauge entzieht dem Salze alle Säure, ohne Oxyd zu lösen. Kohlensaures Kali entzieht nur einen Theil, und nimmt zusammen etwas Oxyd auf, was auch beim Kochen gelöst bleibt. Wässrige phosphorige oder schweflige Säure reduciren das Quecksilber des Salzes langsam und unvollständig. Kalte verdünnte Salzsäure löst das Salz langsam, heifse rasch, kalte concentrirte unter Wärmeentwicklung rasch und reichlich. Aus der salzsauren Lösung fällt salzsaures Zinnoxydul Quecksilber nebst phosphorsaurem Zinnoxyd. Aus der zur Trockne abgedampften salzsauren Lösung zieht heifser Weingeist Einfach-Chlorquecksilber, beim Verdunsten des Weingeistes krystallisirend. Also entzieht die Salzsäure das Quecksilberoxyd der Phosphorsäure. 1 Th. des Salzes löst sich völlig in der wässrigen Lösung von 6 Th. Salmiak, in der Hitze unter einiger Ammoniakentwicklung. Die Lackmus röthende Flüssigkeit hält salzsaures Quecksilberoxydammoniak und phosphorsaures Ammoniak. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 17, 1, 263). Auch mit kohlensaurem, schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak gibt das Salz sogleich eine klare Lösung. WITTSTEIN. — Das Salz löst sich in wässriger Phosphorsäure, nicht in Wasser oder Weingeist.

			TROMMSDORFF, bei 100° getrocknet.	BRAAMCAMP u. SIQUEIRA OLIVA.
2HgO	216	75,16	75,20	71,5
PO^5	71,4	24,84	24,78	28,5
$2HgO,PO^5$	287,4	100,00	99,98	100,0

[Dieses Salz scheint ein pyrophosphorsaures Salz zu sein; wenigstens hat das von SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 160) beschriebene pyrophosphorsaure Quecksilberoxyd dieselbe Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften. W.]

[Schwarzenberg fand darin 77,07 Proc. Quecksilberoxyd und 22,93 Proc. Pyrophosphorsäure. L.]

Quecksilber und Schwefel.

A. *Halb-Schwefelquecksilber*. — Man tröpfelt salpetersaure Quecksilberoxydullösung in wässriges Zweifach-Hydrothionkali; oder übergiefst mit letzterer Lösung frischgefälltes, noch feuchtes Halb-Chlorquecksilber, oder leitet Hydrothiongas durch wässriges essigsaures Quecksilberoxydul. Bei Anwendung von Hydrothion und salpetersaurem Quecksilberoxydul wirkt die freiwerdende Salpetersäure auf das Hydrothion zersetzend ein. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, und über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Berzelius.

[484] Schwarzes Pulver. — Zersetzt sich bei gelindem Erwärmen in Einfach-Schwefelquecksilber und metallisches Quecksilber, welches sich unter dem Mikroskop erkennen lässt, und beim Reiben zu Kügelchen vereinigt. Lässt bei stärkerem Erhitzen zuerst Quecksilber übergehen, und sublimirt sich dann als Zinnober. Berzelius (*Lehrb.*). — Auch Brande (*Quart. J. of Sc.* 18, 292) betrachtete den durch Hydrothion und Hydrothionalkali in Quecksilberoxydulsalzen erzeugten Niederschlag als Halb-Schwefelquecksilber; Guibourt dagegen als ein Gemeng von Quecksilber mit Einfach-Schwefelquecksilber, weil er beim Druck Quecksilber ausfliefsen liefs [war er etwa erwärmt worden?], und weil er beim Erhitzen in Quecksilber und Zinnober zerfiel.

2Hg	200	92,59
S	16	7,41
Hg^2S	216	100,00

B. *Einfach-Schwefelquecksilber*. — a. *Krystallisches* oder *rothes*. — *Zinnober, Cinnabaris, Vermillon.* — Findet sich natürlich. — *Bildung und Darstellung.* — 1. *Auf trocknem Wege.* — Quecksilber, Quecksilberoxyd oder drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd, mit Schwefel sublimirt, liefert Zinnober. — Fügt man zu 1 Th. schmelzendem Schwefel 5 bis 6 Th. Quecksilber und erhitzt unter beständigem Umrühren, bis der Schwefel dick wird, so erfolgt plötzlich die Verbindung unter Feuerentwicklung, und heftigem Prasseln und Herausschleudern der Masse. Die so erhaltene Masse ist schwarzroth, von oft deutlich rothem Strich, und als Zinnober zu betrachten, der theils mit schwarzem Schwefelquecksilber, theils mit fein vertheiltem unverbundenen Quecksilber und Schwefel gemengt ist. Indem man dieselbe gepulvert mit wenig Schwefel mengt, und in einem halb damit gefüllten Glaskolben, welcher mit einem Kohlenstöpsel lose verschlossen, und zu $^2/_3$ in den Sand eines Tiegels eingesenkt ist, einige Stunden der Glühhitze eines schwach ziehenden Windofens aussetzt, erhält man ein Sublimat von reinem Zinnober. Der überschüssige Schwefel entweicht hierbei, als viel flüchtiger; fremde Metalle bleiben im geschwefelten Zustande auf dem Boden des Kolbens. Wird der obere Theil des Kolbens zu heifs, so könnte Zinnober verdampfen.

Alte Bereitungsweise zu Amsterdam. — In einem gusseisernen Kessel rührt man mittelst einer eisernen Spatel zu 50 Pfund geschmolzenem Schwefel nach und nach 170 Pf. Quecksilber, ohne die Erhitzung bis zur feurigen Verbindung zu steigern, giefst das Gemenge auf eine eiserne Platte aus, zerschlägt es nach dem Erkalten in Stüke und füllt diese in Handkrüge, welche $1^1/_2$ Pf. Wasser fassen. Die Sublimirkrüge sind irdene, innen glasirte, 4 Fufs hohe, unten verschlossene Cylinder, welche zu $^2/_3$ ihrer Höhe in einen gemeinschaftlichen Ofen gesenkt sind, in welchem ihr unterer Theil bis zum Glühen erhitzt ist. Man

wirft in einen solchen glühenden Sublimirkrug einige Handkrüge voll Gemeng, lässt prasseln und brennen, bis der meiste überschüssige Schwefel verflüchtigt ist und die Flamme abnimmt, legt dann auf die glatte, ebene Oeffnung eine $1^1/_2$ Zoll dicke glatte Platte von Gusseisen, hebt diese ab, wenn sich genug Zinnober angesetzt hat, stöfst den am obern Theil des Cylinders angesetzten Zinnober hinunter, legt eine frische Platte auf u. s. f. Von Zeit zu Zeit rührt man den Inhalt des Cylinders um, und trägt frisches Gemeng in denselben. Der Zinnober wird nach dem [485] Abstofsen von den Platten mit Regenwasser möglichst fein gemahlen. Ferber.

Bereitungsweise zu Idria. Man bewegt Fässer, von denen jedes 8 Pf. gepulverten Zinnober und 42 Pf. Quecksilber hält, so lange um ihre Axe, bis sich nach 2 bis 3 Stunden der Inhalt, unter schwacher Wärmeentwicklung, in ein braunes Pulver verwandelt hat, trägt 100 Pf. Pulver in einen im Ofen bereits erhitzten senkrechten gusseisernen Cylinder, bedeckt diesen mit einem, durch Gewichte beschwerten, eisernen Helm, bis sich die Verprasslung eingestellt hat, ersetzt dann denselben durch einen irdenen Helm, dessen Schnabel noch mit einer Röhre und Vorlage verbunden ist, und verstärkt das Feuer. Der beste Zinnober setzt sich in den Helm, den man nachher zerschlägt; der in der Röhre und Vorlage verdichtete wird, wenn er mit überschüssigem Schwefel gemengt ist, bei der folgenden Sublimation zugesetzt. Nachdem der Zinnober mit Wasser fein zermahlen ist, wird er mit Kalilauge ausgekocht und mit kochendem und kaltem Wasser gewaschen. Mitscherlich (*Lehrb.*).

Chinesische Zinnoberbereitung. Man sublimirt 1 Th. Schwefel mit 4 Th. Quecksilber in einem irdenen Krug, auf welchen ein eiserner Deckel, welchen man beständig feucht hält, gekittet ist, unterhält das Feuer 24 Stunden lang, zerschlägt den Krug nach dem Erkalten, trennt das minder reine Sublimat, pulvert das reinere, schüttelt das Pulver in ein grofses Gefäfs voll Wasser, giefst nach einiger Zeit das Wasser mit der darauf schwimmenden Haut ab, verfährt so noch 2mal und trocknet den Bodensatz (*N. Edinb. J. of Sc.* 2, 352).

Sowohl der auf trocknem, als der auf nassem Wege bereitete europäische Zinnober hat einen Stich ins Gelbe, der 6mal theurere chinesische einen Stich ins Kermesinrothe, wiewohl sich in ihm nichts Fremdes findet, aufser etwas Leim. Durch Sublimation des gewöhnlichen Zinnobers mit 1 Proc. Schwefelantimon erhält man dunkelstahlgrauen, nach dem Pulvern braunrothen Zinnober. Kocht man ihn aber fein gerieben wiederholt mit Schwefelleberlösung, und digerirt ihn, nach völligem Auswaschen, mit Salzsäure, wäscht und trocknet ihn, so gleicht er ganz dem chinesischen Zinnober, ist nur noch schöner. Es lässt sich in ihm kein Antimon nachweisen. Wehrle (*Zeitschr. Phys. v. Wiss.* 2, 27).

Die Hauptsache bei der Darstellung des Zinnobers durch Sublimation beruht darauf, dass sich ihm kein schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber beimengt. Fuchs.

2. *Auf nassem Wege.* Das schwarze amorphe Schwefelquecksilber, welches beim Einwirken von Hydrothion, Hydrothionalkalien oder hydrothionigen Alkalien auf Quecksilber und seine Oxyde und Salze entsteht, geht in Berührung mit hydrothionigen Alkalien langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, in rothes Schwefelquecksilber über. — Quecksilber, mit Boyle's Schwefelgeist (I, 877) geschüttelt und digerirt, gibt Zinnober. Fr. Hoffmann (*Observ. phys. chem.* Lib. 2, Obs. 31). — Quecksilber, mit Boyle's Schwefelgeist geschüttelt, verwandelt sich sogleich in ein schwarzes Pulver, welches unter der Flüssigkeit in 3 Tagen zu, in feinen Spiefsen krystallisirtem Zinnober wird. Eben so verhält sich durch Zusammenschmelzen erhaltenes gepulvertes Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd, so wie drittel- und einfach-schwefelsaures Quecksilberoxyd, nur dass sich letztere mit dem Schwefelgeist erhitzen, und einer gröfseren Menge desselben zur Umwandlung in Zinnober bedürfen. Auch der schwarze Niederschlag, welchen der Schwefelgeist mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt, wird, mit frischem Schwefelgeist übergossen, in einigen Stunden herrlich roth. Der aus Einfach-Chlorquecksilber erhaltene schwarze Niederschlag verwandelt sich erst in 1 Jahr in Zinnober. Kalischwefelleberlösung wirkt viel langsamer, als Beguins Geist. Baumé (*Chim. experiment.* 2, 466). — Der schwarze [486] Niederschlag, welchen die

schwefel-, salz- oder salpeter-sauren Salze des Quecksilbers mit Ammoniak- oder Kali-Schwefelleber geben, färbt sich langsam bei längerem Stehen in der Kälte, rasch beim Erwärmen der Flüssigkeit roth. Einfach-Chlorquecksilber gibt besonders schönen Zinnober. Ammoniakschwefelleber gibt schöneren, als Kalischwefelleber. PROUST (*Gilb.* 25, 174).

7 Th. Quecksilber, mit 2 Th. Schwefel zu einem Mohr exstinguirt, färben sich unter Kalischwefelleberlösung bei 45° roth, und liefern dann 7,05 Th. mittelmäfsigen Zinnober. Auch unter Natronschwefelleber oder unter Hydrothion-Ammoniak liefert der Mohr Zinnober, nicht unter ätzendem Ammoniak. — Quecksilberoxyd schwärzt sich unter Hydrothionammoniak, röthet sich dann allmälig von oben nach unten, und liefert in 14 Tagen 106,2 Proc. lebhaft rothen Zinnober, ohne Rückstand sublimirbar. Bei Anwendung von Kalischwefelleberlösung erhält man 101,65 Proc. ins Gelbliche spielenden Zinnober, der bei der Sublimation neben Zinnober ein wenig Quecksilber liefert. — Kalomel gibt bei der Digestion mit Hydrothionammoniak, nach vorausgegangener Schwärzung, in mehreren Tagen 96,7 Proc., und mit Kalischwefelleberlösung 99,5 Proc. braunrothen Zinnober. — Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd gibt mit Hydrothionammoniak in 8 Tagen 94,17 Proc. Krystalle von der dunkeln Farbe des sublimirten Zinnobers, beim Reiben lebhaft roth werdend; in der Flüssigkeit zeigt sich etwas Quecksilber. In Kalischwefelleberlösung gibt das schwefelsaure Salz 102,9 Proc. schmutzig gelbrothen Zinnober, ohne Rückstand zu gewöhnlichem Zinnober sublimirbar; die Flüssigkeit hält kein Quecksilber. — *Mercurius solubilis* gibt in einigen Tagen unter Hydrothionammoniak 99,9 Proc. violettrothes Krystallmehl von völlig sublimirbarem Zinnober, und mit Kalischwefelleber 101,2 Proc. braunrothen pulvrigen Zinnober. BRUNNER (*Pogg.* 15, 600). — Uebergiefst man frischgefällten weifsen Präcipitat mit Zweifach-Hydrothionammoniak, oder mit Einfach-Schwefelammoniak, welches zuvor mit Schwefel gesättigt wurde, so geht bei 40 bis 50° die zuerst erzeugte schwarze Farbe desselben durch Rothbraun in die schöne dunkelkermesinrothe Farbe des chinesischen Zinnobers über, um so schneller, je concentrirter die Flüssigkeit. Durch nachherige gelinde Digestion mit concentrirtem Kali wird die Farbe noch lebhafter. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 5, 289; 7, 49). — Die schwarzen Niederschläge, welche Hydrothion oder Hydrothion-Ammoniak mit Quecksilberoxydsalzen hervorbringt, verwandeln sich unter Hydrothionalkalien um so leichter in Zinnober, je höher die Temperatur, und je mehr überschüssiger Schwefel im Hydrothionalkali vorhanden ist. GM. — Die rothe Färbung des schwarzen Schwefelquecksilbers durch Behandeln mit Schwefelleberlösung ist von seinem Krystallisiren abzuleiten, welches durch seine Löslichkeit in der Schwefelleberlösung möglich wird. FICKENTSCHER (*Repert.* 33, 429).

Einzelne Bereitungsweisen auf nassem Wege:

KIRCHHOFF (*Scher. J.* 2, 290) reibt in einer Porcellanschale 100 Th. Quecksilber mit 23 Th. Schwefelblumen unter Befeuchten mit Kalilauge bis zur Tödtung des Quecksilbers, erwärmt die Masse unter beständigem Reiben mit einer Lösung von 53 Th. Kalihydrat in 53 Th. Wasser, ersetzt dieses zuerst im Verhältniss als es verdunstet, bis nach ungefähr 2 Stunden die schwarze Farbe des Gemenges in Braun und hierauf schnell in Roth übergeht, worauf man unter beständigem Reiben die Masse bis zum dünnen Brei verdunstet, bis das Roth möglichst schön geworden ist, bei welchem Zeitpuncte man sogleich zu erhitzen aufhört. Erhitzt man zu kurz, so tritt das schöne Roth nicht vollständig hervor, erhitzt man nur einige Secunden zu lang, so geht es in Braun über und lässt sich nicht mehr in Roth zurückführen. KIRCHHOFF. Wegen der zu grofsen Menge von Kali löst sich in der Schwefelleberlösung etwas Schwefelquecksilber, welches sich bei Zusatz von Wasser absetzt. Daher muss man bei diesem Verfahren zuerst mit Kali und dann erst mit Wasser waschen. BRUNNER.

[487] BUCHOLZ (*Scher. J.* 9, 170; auch *Crell Ann.* 1802, 1, 27) erwärmt und schüttelt 4 Stunden lang und digerirt dann 12 Stunden lang ein Gemenge aus 4 Th. Quecksilber, 1 Schwefel, 3 Kalihydrat und 6 Wasser.

BRUNNER (*Pogg.* 15, 593) zerreibt 100 Th. Quecksilber mit 38 Th. Schwefelblumen sorgfältig zu Aethiops, wozu bei kleinen Mengen 3, bei mehreren Pfunden 12 Stunden nöthig sind, und erwärmt ihn in einer Porcellanschale oder in einem gusseisernen Kessel mit der Lösung von 25 Th. Kalihydrat in 133 bis

150 Th. Wasser gleichförmig bis auf 45°, und nie über 50°. Anfangs wird beständig mit dem Pistill umgerührt, später von Zeit zu Zeit. Das etwa verdunstende Wasser wird ersetzt, so dass das Gemenge nie die Dicke einer Gallerte erhält. Wenn nach ungefähr 8 Stunden die Röthung beginnt, darf man die Wärme nicht über 45° steigen lassen, und sobald das Roth den höchsten Grad erreicht hat, nimmt man die Schale vom Feuer, oder, was besser ist, man hält sie noch einige Stunden in gelinderer Wärme. Hierauf wäscht man, trennt das metallisch gebliebene Quecksilber durch Schlämmen, und erhält 109 bis 110 Th. Zinnober, dem schönsten natürlichen wenig nachstehend, den sublimirten weit übertreffend. — Das hier vorgeschriebene Verhältniss der Ingredientien gibt am meisten Zinnober. 100 Th. Quecksilber geben mit 40 Schwefel und 40 Kalihydrat: 107 Zinnober; mit 28,3 Schwefel und 51 Kalihydrat: 94,2; mit 33 bis 40 Schwefel und 60 Kalihydrat: 81,5, und mit 30 Schwefel und 60 Kalihydrat: nur 47,3 Zinnober. Brunner.

Döbereiner (*Schw.* 61, 380) erwärmt Quecksilber mit einer Lösung des Fünffach-Schwefelkaliums unter fortwährendem Reiben so lange gelinde, bis sich das Quecksilber nach ungefähr 1½ Stunde in ein dunkelrothes Pulver verwandelt hat, decanthirt die Flüssigkeit (welche Einfach-Schwefelkalium hält, und durch Digestion mit Schwefel wieder zu einer neuen Zinnoberbereitung brauchbar wird), und reibt das Pulver mit einer kleinen Menge verdünnter Kalilauge bei 40 bis 45°, bis es brennend roth erscheint.

Sollte der Zinnober durch zu langes Erhitzen mit Schwefel und Kalilauge braun geworden sein, so lässt er sich durch Zusatz von Wasser und mäfsiges Erwärmen wieder zum schönsten Zinnober herstellen. Storch (*Repert.* 35, 107).

Th. Martius (*Kastn. Arch.* 10, 497) füllt die Ingredientien in mit Korkstöpsel verschlossene Flaschen, und packt sie in einen Kasten ein, welcher an den obern Balken der Säge einer Sägemühle befestigt ist. In 24 bis 36 Stunden erhält man bei gewöhnlicher Temperatur den schönsten Zinnober, welcher dann gewaschen und getrocknet wird. Diese Weise hat nicht nur den Vorzug, dass sie der Mühe des Reibens überhebt, sondern auch, dass bei ihr nicht der (noch nicht erklärte) Uebergang des Zinnobers in den braunen Zustand zu befürchten ist, welcher beim Erhitzen so leicht eintritt. Ich verdanke Martius 2 ausgezeichnete Proben dieses Zinnobers.

Verfälschungen. Ziegelmehl bleibt beim Glühen zurück. — *Eisenoxyd* bleibt beim Glühen zurück, oder lässt sich durch kochende Salzsäure ausziehen. — *Mennige* bleibt beim Glühen als geschmolzenes Bleioxyd; liefert beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung Chlorblei, durch gröfsere Mengen kochenden Wassers ausziehbar. — *Drachenblut.* Brenzlicher Geruch beim Erhitzen; rothe Färbung des Weingeistes.

Eigenschaften. Der natürliche und mancher künstlich sublimirte Zinnober zeigt Krystalle des 3- u. 3-gliedrigen Systems, deren Grundform ein spitzes Rhomboeder ist. *Fig.* 151, 135, 160 u. a. Gestalten. $r^3 : r^5 = 71° 48'$; $r^1 : r^3$ oder $r^5 = 108° 12'$; spaltbar nach r und s. Hauy. Der durch Sublimation dargestellte erscheint in fasrigen Massen. Spec. Gewicht des natürlichen 8,0 bis 8,1; des künstlich sublimirten 8,0602 Karsten, 8,124 Pol. Boullay. [488] In Masse kochenillroth, durchsichtig, von Demantglanz; als Pulver scharlachroth; bei jedesmaligem Erhitzen wird er bräunlich, dann bei 250° braun, bei noch stärkerer Hitze schwarz, aber wenn diese nicht bis zur Verdampfung geht, nimmt er beim Erkalten wieder seine scharlachrothe Farbe an. Fickentscher.

			Proust.	Guibourt.	Erdmann u. Marchand.	Seffström.	Seguin.
Hg	100	86,21	85	86,21	86,211	86,29	86,6
S	16	13,79	15	13,79	13,789	13,71	13,4
HgS	116	100,00	100	100,00	100,000	100,00	100,0

	Maafs.	Spec. Gew.	Maafs.	Spec. Gew.
Quecksilberdampf	6	41,5800	2/3	4,6200
Schwefeldampf	1	6,6556	1/9	0,7395
Zinnoberdampf	9	48,2356	1	5,3595

[Braley (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, 180) hat verschiedene Sorten natürlichen Zinnobers untersucht. a. Von Neu-Almaden in Californien; b. von Almaden in Spanien; c. von Moschellandsberg; d. von Wolfstein. Folgendes ist das mittlere Ergebniss der Analyse.

	Californien.	Spanien.	Moschellandsberg.	Wolfstein.
Hg	69,90	37,79	66,86	18,00
S	11,29	16,22	11,43	
Fe	1,23	10,36	Unlösl. 17,09	73,31
CaO	1,40			
MgO	0,49			
Al^2O^3	0,61	} 35,12		
SiO^2	14,41	}		
	99,33	99,19		

Das californische Erz hat eine hochrothe Farbe, die etwas in das Purpurfarbene hinneigt, und scheint von einer weichen hellbraunen Erde unvollkommen gereinigt zu sein, die sich leicht mit dem Messer abkratzen lässt. Es zerspringt leicht unter dem Hammer und lässt sich dann leicht pulvern, bis auf einige krystallische, sehr harte Theile. Die frischen Bruchflächen zeigen einen stärkeren Stich ins Purpurfarbene, als die ältere. Es wird in ungleichen Abständen von sehr dünnen Streifen eines weifsen, harten, krystallischen Minerals durchsetzt, das aus Kalk und Kieselerde zu bestehen scheint. Als feines Pulver ist es glänzend scharlachroth und viel dunkler, als im derben Zustande. Das spec. Gew. ist = 4,410. Es findet sich in Nestern in einer 42 Fufs mächtigen Schicht einer gelblichen Erde. Der Gang ist sehr breit und steht zu Tage an, wo er bebaut wird. Er liefert eine grofse Menge Quecksilber; 10000 Pfund wurden in 3 Monaten gewonnen. Dieses Vorkommen war den Eingebornen seit unvordenklichen Zeiten bekannt, die es zum Bemalen ihrer Haut benutzten. — Das Erz von Almaden in Spanien ist, wie das californische, derb, aber weniger glänzend und viel härter. Durch die ganze Masse sind kleine gelbe Körner von Schwefelkies unregelmäfsig vertheilt. Als feines Pulver hat es eine matte ziegelrothe Farbe. Spec. Gew. = 3,622. — Das Erz von Moschellandsberg ist dunkelrothbraun, krystallisch, schwer, sehr hart und schwer zu pulverisiren. Spec. Gew. = 4,735; das von Wolfstein ist eine grüne erdige Masse, worin dunkle, bräunliche Flocken zerstreut sind. Es ist sehr hart und gibt ein hell flohfarbenes Pulver. W.]

Proust (*Gilb.* 25, 171) und Seguin (*Ann. Chim.* 90, 252) widerlegten die Meinung Fourcroy's, der Zinnober enthalte auch Sauerstoff.

Zersetzungen. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Metall. — Bei der Sublimation mit Kienrufs oder Kohle zersetzt sich der meiste Zinnober unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers und Entwicklung von viel schwefelhaltigem Wasserstoffgas, F. C. Vogel (Klaproth u. Wolff *Wörterb.* 5, 761). Was F. C. Vogel für schwefelhaltiges Wasserstoffgas hält, ist Schwefelkohlenstoffdampf; ein grofser Theil des Zinnobers entgeht der Zersetzung. Berthier. — Zinnober, im Anfang einer glühenden Röhre verflüchtigt, durch welche ein Strom Wasserdampf geht, liefert viel Hydrothiongas und ein schwarzes Sublimat, viel Quecksilberkugeln, aber kein Oxyd haltend. Regnault. [Was wird aus dem Sauerstoff des Wassers?] — Kochendes Wasser, wässrige Alkalien und Salzsäure wirken nicht zersetzend. — Kochendes Vitriolöl entwickelt schweflige Säure und lässt schwefelsaures Quecksilberoxyd. Brande. Salpetersäure wirkt, selbst in der Hitze, nur schwach ein. Salpetersalzsäure löst schon in der Kälte unter

heftiger Einwirkung das Quecksilber als Oxyd auf, und scheidet den Schwefel theils ab, theils verwandelt sie ihn in Schwefelsäure. In Chlorgas verbrennt der Zinnober mit lebhaftem Feuer zu Chlorschwefel und Chlorquecksilber. — Zinnober, mit trocknem Einfach-Chlorzinn erhitzt, entwickelt Salzsäure mit einer Spur schwefliger Säure, und lässt Musivgold. A. VOGEL. [Hierbei muss sich Halb-Chlorquecksilber entwickeln: $2HgS + SnCl = Hg^2Cl + SnS^2$.] Beim Kochen mit wässrigem Einfach-Chlorzinn verwandelt sich der Zinnober unter Entwicklung von Hydrothion und Salzsäure in ein braunes Gemenge von unzersetztem Zinnober, Quecksilber, Einfach-Schwefelzinn und Zinnoxyd. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 82). Der Vorgang hierbei ist schwer zu entziffern. — [Beim Eintauchen in eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird der Zinnober sogleich schwarz und kann an diesem Verhalten mit Sicherheit erkannt werden, wenn er mit andern Körpern vermischt und als Farbe angewendet ist; diese Reaction beruht auf der Bildung von Schwefelsilber und Verbindungen von basischem salpetersauren Silberoxyd mit Einfach-Amidquecksilber. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 75, 239). Nach LIEBIG u. KOPP (*Jahresb.* 1850, 332) verhalten sich frisch gefälltes Auripigment und Schwefelzinn gegen salpetersaures Silberoxyd auch ohne Ammoniak auf ähnliche Weise. W.] — Eisen, Zinn, Antimon und mehrere andere Metalle entziehen beim Erhitzen den Schwefel, und lassen das Quecksilber überdestilliren. — Fixe ätzende und kohlensaure Alkalien entwickeln beim Glühen das Quecksilber, [489] während ein Gemeng von Schwefelmetall und schwefelsaurem Alkali bleibt. $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaO,SO^3$. Kohlensaures Natron, so wie Kalk, wenn diesem etwas Kohle beigemengt ist, bewirkt völlige Zersetzung des Zinnobers. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 161). — Mit Bleioxyd geglüht, entwickelt der Zinnober schweflige Säure und Quecksilber, und lässt sehr reines metallisches Blei und eine geschmolzene Schlacke, welche bei nicht sehr überwiegendem Bleioxyd unzersetzten Zinnober enthält. 117 Th. (1 At.) Zinnober verhalten sich gegen verschiedene Mengen von Glätte, beim Erhitzen in einem Destillirapparat, wie folgt: Bei 446 Th. (4 At.) Glätte: schwefligsaures Gas, 100 Th. (fast 1 At.) Blei und undurchsichtige schwarzgraue Schlacke. Das 1 At. Schwefel des Zinnobers hätte 2 At. Sauerstoff der Glätte aufnehmen und 2 At. Blei reduciren müssen. Da nur halb soviel Blei erhalten wurde, so muss die Hälfte des Zinnobers unzersetzt in die Schlacke übergegangen sein. Erhitzt man im Anfange schwach, so geht blofs Quecksilber mit wenig schwefliger Säure über, bei heftigem Rothglühen entwickelt sich dann viel schweflige Säure unter Reduction von Blei und Bildung obiger Schlacke. — Bei 669 Th. (6 At.) Glätte: 110 Th. Blei nebst einem durchsichtigen schwarzbraunen Glase. — Bei 894 Th. (8 At.) Glätte: 180 Th. Blei, neben durchsichtigem hyacinthrothen Glase. — Bei 1788 Th. (16 At.) Glätte: 206 Th. (fast 2 At.) Blei, neben krystallischer, sich wie Glätte verhaltender Schlacke. Wahrscheinlich sind zur völligen Entschwefelung des Zinnobers schon 10 At. Glätte hinreichend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 247)

b. *Amorphes* oder *schwarzes Schwefelquecksilber*. — *Bildung*. 1. Zinnober, bei abgehaltener Luft mäfsig erhitzt, verwandelt sich in schwarzes Schwefelquecksilber; erhitzt man stärker, so wird er wieder zu [sublimirtem?] Zinnober. SEGUIN (*Ann. Chim.* 90, 268). Der Zinnober muss bis zu anfangendem Verdampfen erhitzt werden, wenn er die schwarze Farbe, welche er hierbei annimmt, beim Erkalten behalten soll. FICKENTSCHER (*Repert.* 33, 429). Man tauche die Glasröhre, wenn man den feingepulverten Zinnober darin bis zu anfangendem Verdampfen erhitzt hat, sogleich in kaltes

Wasser; der Zinnober zeigt sich dann gewöhnlich ganz in Mohr umgewandelt, besonders der auf nassem Wege bereitete. FUCHS (*Pogg.* 31, 581). — 2. Hydrothion und Hydrothionalkalien fällen aus Quecksilberoxydsalzen schwarzes Schwefelquecksilber. *Pulvis hypnoticus s. narcoticus Krielii*, durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Kalischwefelleber erhalten, ist schwarzes Schwefelquecksilber, welches mit überschüssigem Schwefel gemengt sein kann. — 3. Quecksilber, mit wässrigem Fünffach-Schwefel-Ammonium oder -Kalium geschüttelt, entzieht demselben Schwefel, schwarzes Schwefelquecksilber bildend; wird der Flüssigkeit Schwefelpulver zugesetzt, so löst sich dieses im gebildeten Einfach-Schwefel-Ammonium oder -Kalium auf, und verwandelt es wieder in Fünffach-Schwefelmetall, welches wiederum Schwefel an das übrige metallische Quecksilber abtritt, bis dieses völlig geschwefelt ist. Hierauf beruht die Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege. — 4. 16 Th. Schwefel, mit 100 Th. Quecksilber in der Kälte anhaltend zusammengerieben, liefern unter Wärmeentwicklung dieselbe schwarze Verbindung. Reibt man 1 Th. Schwefel mit 8 Th. Quecksilber bis zur völligen Tödtung zusammen, so ist aller Schwefel in Schwefelquecksilber verwandelt [490] (mit überschüssigem Quecksilber gemengt), denn kochende Kalilauge färbt sich nicht damit; das überschüssige Quecksilber lässt sich durch verdünnte Salpetersäure ausziehen. Bei 1 Th. Schwefel auf 5 Quecksilber ist nach $8^1/_2$stündigem, und bei 1 Th. Schwefel auf 3 Quecksilber nach 5stündigem Reiben alles freie Quecksilber verschwunden. MUNCK AF ROSENSCHÖLD (*Pogg.* 34, 453).

Der *Aethiops mineralis*, *mineralische Mohr* oder *Quecksilbermohr*, durch kaltes Zusammenreiben, gewöhnlich von gleichen Theilen Quecksilber und Schwefel, bis zur völligen Exstinction erhalten, ist ein Gemenge von schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel. — Wird nicht sehr lange gerieben, nachdem die Quecksilberkügelchen dem Auge verschwunden sind, so ist noch fein vertheiltes Quecksilber beigemengt, welches sich dadurch erkennen lässt, dass es Gold beim Reiben amalgamirt, und dass es sich in kalter verdünnter Salpetersäure löst. — Reibt man gleiche Theile Quecksilber und Schwefel so lange zusammen, bis Salpetersäure kein Quecksilber mehr daraus aufnimmt, so lässt sich durch Schwefelkohlenstoff der überschüssige Schwefel ausziehen, so dass der schwarze Rückstand die Zusammensetzung des Zinnobers besitzt. C. G. MITSCHERLICH (*Pogg.* 16, 353).

Um das Reiben zu ersparen, kann man die Erschütterung durch die Sägemühle (III, 486) benutzen, doch ist, um ein schwarzes zartes Präparat zu erhalten, Zusatz von etwas Wasser nöthig; bei Anwendung trockner Ingredientien erhält man ein schwarzgraues körniges Pulver, welches zwar beim Reiben schwärzer wird, aber weniger dunkel. TH. MARTIUS.

Aufserdem sind folgende Mittel empfohlen, um die Exstinction zu beschleunigen: 1. Man erwärmt die Reibschale. LICHTENBERG. Bei zu starkem Erhitzen könnte auch etwas Zinnober entstehen. — 2. Man reibt 1 Th. Quecksilber, 1 Schwefel und 1 Zucker mit wenig Wasser, so dass ein Brei entsteht, in der Wärme zusammen, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers, und wäscht nach völliger Exstinction den Zucker aus. MONHEIM (*Repert.* 45, 273). — 3. Man reibt 1 Th. Quecksilber mit 1 Th. Schwefel unter Zusatz von $^1/_4$ wässrigem Hydrothionammoniak, GEIGER, oder von Hydrothionkali, welches nachher auszuwaschen ist, DESTOUCHES. Auch hier könnte sich etwas Zinnober (welcher keine medicinische Wirksamkeit besitzt) bilden. — Bereitet man den Mohr durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel, so ist das Verhältniss seiner Bestandtheile wegen Verdampfung von Schwefel unbestimmt, und er enthält viel Zinnober, welcher beim Kochen mit concentrirtem Kali zurückbleibt, während sich guter Aethiops ganz oder grofsentheils löst.

Das schwarze Schwefelquecksilber geht sowohl bei der Sublimation, als beim Einwirken wässriger hydrothioniger Alkalien in rothes über. Es zeigt übrigens, so weit dieses bekannt ist, dieselben Zer-

setzungen, wie das rothe, nur noch leichter; so wird es durch erwärmte Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel gelöst.

Unterschwefligsaure Alkalien geben mit Quecksilberoxydsalzen einen weifsen oder gelben Niederschlag, welcher nach H. Rose eine Verbindung des angewandten Quecksilbersalzes mit Schwefelquecksilber ist. (III, 478).

Tiefschwefelsäure gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblichen Niederschlag, der durch überschüssige Säure schwarz wird, und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen. Fordos u. Gelis.

[*Pentathion*- und *Tiefschwefel-Säure* geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, der beim Kochen langsam schwarz wird und mit Einfach-Chlorquecksilber einen gelblichen Niederschlag, der aus einer Verbindung von Schwefel- und Chlor-Quecksilber besteht, gemischt mit freiem Schwefel; mit Cyanquecksilber geben beide Säuren allmälig einen gelben Niederschlag, der in der Kälte und beim Kochen sogleich schwarz wird. Kessler.

Niederschwefelsäure gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Fordos u. Gélis) und Einfach-Chlorquecksilber (Kessler) einen weifsen Niederschlag, der aus einer Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem angewandten Salze besteht und mit freiem Schwefel gemengt ist; mit Cyanquecksilber entsteht ein gelber Niederschlag, der sich langsam in der Kälte und schnell beim Kochen schwärzt. Kessler. W.]

[C. *Schwefligsaures Quecksilberoxyd.* Man mischt eine syrupdicke Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche einen Ueberschuss an Base enthält, mit schwefligsaurem Alkali, welches in dem Acht- bis Zehnfachen seines Volums Wasser gelöst ist. Man erhält einen dicken käsigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung zwischen HgO,SO^2 und $2 HgO,SO^2$ schwankt, je nach dem Sättigungsgrade des salpetersauren Salzes. Das basische Salz scheint beständiger zu sein, als das normale, bei etwas erhöhter Temperatur verwandelt es sich in schwefelsaures Oxydulsalz. $2HgO,SO^2 = Hg^2O,SO^3$. Saint-Gilles (*Compt. rend.* 34, 905). L.]

D. *Unterschwefelsaures Quecksilberoxydul.* — Die Lösung des frischgefällten Oxyduls in der wässrigen Säure liefert beim Abdampfen farblose undeutliche Krystalle. [491] Dieselben geben beim Erhitzen Quecksilber, schwefelsaures Quecksilberoxyd und freie Schwefelsäure; Kali scheidet aus ihnen Oxydul ab; kaltes Wasser löst sie schwierig, und heifses schwärzt sie; Salpetersäure löst sie leicht. Rammelsberg (*Pogg.* 59, 472).

	Krystallisirt.		Rammelsberg.
Hg^2O	208	74,29	74,78
S^2O^5	72	25,71	
Hg^2O,S^2O^5	280	100,00	

E. *Unterschwefelsaures Quecksilberoxyd?* — Digerirt man Quecksilberoxyd mit wässriger Unterschwefelsäure und dampft das Filtrat ab, so krystallisirt schwefelsaures Quecksilberoxydul, während Schwefelsäure gelöst bleibt [$2HgO + S^2O^5 = Hg^2O,SO^3 + SO^3$]. Hat man bei der Digestion überschüssiges Quecksilberoxyd angewandt, so bleibt auf dem Filter ein gelbweifses Pulver, welches vielleicht basisch-unterschwefelsaures Quecksilberoxyd ist. Es zischt beim Erhitzen, und verwandelt sich zum Theil in Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul. Kali scheidet aus ihm 80,84 Proc. Quecksilberoxyd ab. Salzsäure löst es mit Leichtigkeit. Rammelsberg (*Pogg.* 59, 472).

F. *Schwefelsaures Quecksilberoxydul.* — 1. Man erhitzt gelinde 1 Th. Quecksilber mit $^1/_2$ bis 1 Th. Vitriolöl, bis etwas über die Hälfte desselben in festes Salz übergegangen ist, und befreit dieses vom übrigen Quecksilber und Vitriolöl durch Abgiefsen und Waschen mit wenig kaltem Wasser. Erhitzt man bis zur Trockne, so ist die Masse ein Gemeng von Oxyd- und Oxydul-Salz, und hält bei 2 Quecksilber auf 1 Vitriolöl noch viel

Quecksilber beigemengt; das Oxydulsalz wird durch das erhitzte Vitriolöl allmälig zu Oxydsalz. — 2. Man reibt 18 Th. einfach-schwefelsaures Quecksilberoxyd mit 6 Wasser und 11 Quecksilber zusammen, welches unter Wärmeentwicklung aufgenommen wird. PLANCHE (*Ann. Chim.* 66, 168). — 3. Man fällt wässriges salpetersaures Quecksilberoxydul durch Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron, und wäscht mit wenig kaltem Wasser. H. ROSE reibt das krystallisirte salpetersaure Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natron zusammen, und zieht das salpetersaure Natron mit kaltem Wasser aus.

Weifses schweres Krystallmehl oder kleine Säulen. — Schmilzt bei schwachem Glühen, und entwickelt sogleich ein Gemenge von 103 Maafs schwefligsaurem Gas auf 97 M. Sauerstoffgas, während Quecksilber mit wenig schwefelsaurem Quecksilber und sehr wenig unzersetzter Schwefelsäure übergeht. GAY-LUSSAC (*N. Gehl.* 4, 469). — Wird durch längeres Kochen mit viel Wasser in sich lösendes saures schwefelsaures Quecksilberoxydul und in schmutziggelbes Pulver zersetzt, welches ein Gemenge von Quecksilber und drittel-schwefelsaurem Quecksilberoxyd ist. R. ROSE. — PROUST und DONOVAN hielten dieses gelbe Pulver für basisch-schwefelsaures Quecksilberoxydul. Nach KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 273) erhält man bei der Behandlung mit kaltem oder kochendem Wasser kein basisches Salz. Das Salz löst sich in verdünnter Salpetersäure, und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure fast vollständig gefällt. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 319). Es löst [492] sich reichlich in heifsem Vitriolöl, aus dem es beim Erkalten zum Theil krystallisch niederfällt; ein anderer Theil wird durch Wasser gefällt.

			KANE.
2Hg	200	80,65	80,80
O	8	3,22	3,18
SO^3	40	16,13	16,02
Hg^2O,SO^3	248	100,00	100,00

Das von KANE untersuchte Salz war durch doppelte Affinität nach (3) erhalten; es zeigte sich wasserfrei.

[G. *Schwefelsaures Quecksilberoxyduloxyd.* — Man erwärmt salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd gelinde mit schwefelsaurem Natron. Unlöslich in kaltem Wasser. Von kalter Salzsäure zersetzt, indem sich Einfach-Chlorquecksilber ausscheidet.

				BROOKE.
$2Hg^2O$	416	44,88	44,45	44,21
4HgO	432	46,58	46,84	46,84
$2SO^3$	80	8,54	8,56	8,60
$2Hg^2O,SO^3+4HgO,SO^3$	928	100,00	99,85	99,65

BROOKE (*Pogg.* 66, 63). W.]

H. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd.* — a. *Drittel.* — *Mineralischer Turbith, Turpethum minerale.* — 1. Man behandelt das zerriebene einfach-saure Salz mit gröfseren Mengen von Wasser, besonders von kochendem, welches den gröfseren Theil der Säure, in Verbindung mit wenig Oxyd, entzieht. Bei zu kurzer Einwirkung des Wassers bleibt einfach-saures Salz beigemengt. — 2. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxyd in der Hitze durch schwefelsaures Natron. 108 Th. Oxyd, in Salpetersäure gelöst, geben, mit Wasser verdünnt und mit schwefelsaurem Natron versetzt, erst beim Erwärmen einen Niederschlag, welcher 97,2 beträgt. GRISELER. — Durch Erhitzen von 108 Th. Oxyd mit 16,2 Vitriolöl und 540 Wasser erhält man

eine pomeranzengelbe Masse, keinen eigentlichen Turbith. GEISELER. — Lebhaft citronengelbes Pulver, sich bei jedesmaligem Erhitzen rothfärbend, von 6,444 spec. Gew. WATTSON. — Wird durch Chlorgas in der Kälte sehr langsam zersetzt, auf ähnliche Weise, wie das Oxyd. PELOUZE. Tritt an Kali alle Säure ab. DONOVAN. Löst sich in 2000 Th. kaltem, in 600 kochendem Wasser. FOURCROY (*Ann. Chim.* 10, 307).

			KANE (1).	R. PHILLIPS (1).	GEISELER (2).	BRAAMCAMP u. SIQ. O.
3HgO	324	89,01	88,90	87,4	88,41	87,7
SO^3	40	10,99	10,95	12,6	11,34	15,0
$3HgO,SO^3$	364	100,00	99,85	100,0	99,75	99,7

b. *Einfach.* — 1. 1 Th. Quecksilber wird mit $1^1/_2$ Vitriolöl bis zur völligen Trockne erhitzt; man erhält unter Entwicklung schwefligsauren Gases (*Schema* 23) eine weifse, feste Masse. Wendet man auf 100 Th. Quecksilber blofs 98 Vitriolöl an, was der Berechnung entspricht, so bleibt der Masse [schwefelsaures Oxydul und] unverändertes Quecksilber beigemengt; bei 100 Th. Quecksilber auf 125 Vitriolöl verdampft nach der schwefligen Säure auch Quecksilber, und der Rückstand beträgt blofs 128 Th., da er doch 148 betragen müsste. [Er hält ebenfalls Oxydulsalz beigemengt.] Bei 100 Quecksilber auf 166 Vitriolöl bleiben 152 Th. [der Ueberschuss besteht wohl in beigemengtem Vitriolöl]. GEISELER (*N. Br. Arch.* 14, 115) [Mit der schwefligen Säure verdampft viel unzersetztes Vitriolöl. Reines schwefelsaures Oxyd löst sich völlig in concentrirter Salzsäure; ist ihm Oxydulsalz beigemengt, so bleibt ein weifser Rückstand, der nach dem Auswaschen mit Wasser durch Kali geschwärzt wird.] — 2. Man dampft 108 Th. Quecksilberoxyd mit Wasser und mehr als 49 Th. Vitriolöl zur Trockne ab. 108 Th. Quecksilberoxyd, mit 48,6 Vitriolöl zusammengerieben, bilden unter Wärmeentwicklung [493] einen zusammengebackenen trocknen Klumpen, aufsen weifs, innen gelb und roth; nach dem Zerreiben erhitzt, liefert er ein rothweifses Pulver; wird dieses mit überschüssigem Vitriolöl erhitzt, bis zu dessen Verdampfen, so bleiben 151,2 Th. Salz. 108 Th. Oxyd, mit 540 Wasser und 194,4 Vitriolöl erhitzt, lösen sich völlig und lassen nach hinreichendem Erhitzen 149 Th. Salz. GEISELER.

Weifse undurchsichtige Masse; färbt sich bei jedesmaligem Glühen erst gelb, dann roth. MOHR. — Zersetzt sich erst bei stärkerem Rothglühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul. In der Glasröhre zeigt sich zu oberst Quecksilber sublimirt, darunter weifses schwefelsaures Quecksilberoxydul, und darunter, dem unzersetzt gebliebenen Salze zunächst, schwefelsaures Quecksilberoxyd. MOHR. — Entwickelt beim Erhitzen mit Kohle, unter Reduction des Quecksilbers, gleiche Maafse kohlensaures und schwefligsaures Gas. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 70). $HgO,SO^3 + C = Hg + SO^2 + CO^2$. — Beim Zusammenreiben mit wässrigem Hydriod erhält man sogleich Einfach-Iodquecksilber und freie Schwefelsäure. MOHR. — Das Salz zersetzt sich mit Kochsalz sowohl auf trocknem Wege, als auch auf nassem, MIALHE, in schwefelsaures Natron und Einfach-Chlorquecksilber. — Es absorbirt nicht in der Kälte, aber bei schwachem Erwärmen reichlich salzsaures Gas unter starker Wärmeentwicklung, durch welche ein Theil des gebildeten Einfach-Chlorquecksilbers sublimirt werden kann, und verwandelt sich in ein Gemenge von Einfach-Chlorquecksilber und Vitriolöl. $HgO,SO^3 + HCl = HgCl + HO,SO^3$. Die Masse riecht nicht nach Salzsäure, zischt beim Befeuchten mit Wasser, zieht dieses aus der Luft an, so dass sich die verdünnte Schwefelsäure abgiefsen lässt; nach dem Ausziehen der Schwefelsäure mit wenig kaltem Wasser bleibt Sublimat. Bei der Sublimation der Masse bleibt etwas, durch die

Wirkung des Vitriolöls auf den Sublimat erst wieder erzeugtes, schwefelsaures Quecksilberoxyd. MOHR. Nach KANE (*Ann. Pharm.* 19, 5) absorbirt das trockne Salz unter Wärmeentwicklung, ohne alle Zersetzung, ½ At. salzsaures Gas, welches beim Erhitzen sogleich, beim Aussetzen an die Luft allmälig entweicht, und durch Wasser sogleich entzogen wird. Auch wässrige Salzsäure bildet mit trocknem schwefelsauren Quecksilberoxyd, unter starker Wärmeentwicklung und Freiwerden der Schwefelsäure, Einfach-Chlorquecksilber. MOHR. — Der Dampf der wasserfreien Blausäure wirkt nur auf das erhitzte Salz, und zersetzt dieses in Cyanquecksilber und freie Schwefelsäure; doch wird durch zu hohe Temperatur zugleich Quecksilber reducirt und schwefelsaures Quecksilberoxydul erzeugt. Wässrige Blausäure bildet unter Wärmeentwicklung ebenfalls eine Lösung von Cyanquecksilber und Schwefelsäure oder saurem schwefelsauren Quecksilberoxyd. Beim Kochen entwickelt sie Gas, und setzt schwefelsaures Quecksilberoxydul als weifses Pulver ab, während noch schwefelsaures Quecksilberoxyd gelöst bleibt. MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 180). — Durch Wasser wird das einfach-saure Salz in Turbith und in eine Lösung des sauren Salzes zersetzt. 100 Th. einfach-saures Salz liefern bei der Behandlung mit viel kaltem Wasser 70,55 Turbith; beim Kocken noch 4,2 weiter, zusammen 74,75 Th.; bei Anwendung von weniger Wasser erhält man 77,5 Th. Turbith. Bei langem [494] Kochen mit Wasser erhält man 71,09 Th. Turbith und eine Lösung, welche 10,11 Th. Quecksilberoxyd auf 19,08 Schwefelsäure hält [ungefähr 1 At. Oxyd auf 5 At. Säure]. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 10, 206). GEISELER erhielt beim Kochen des einfach-sauren Salzes mit Wasser blofs 68 Proc. Turbith.

			KANE.
HgO	108	72,97	72,98
SO^3	40	27,03	27,02
HgO,SO^3	148	100,00	100,00

c. *Saures.* — 108 Th. [1 At.] Quecksilberoxyd, mit Wasser erhitzt, brauchen 195 Th. [4 At.] Vitriolöl zur völligen Lösung. GEISELER. Nach dem oben angeführten Versuch von PHILLIPS kommen auf 1 At. Oxyd 5 At. verdünnte Schwefelsäure. Die Lösung liefert beim Abdampfen, nicht weiter untersuchte, Krystalle.

I. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelquecksilber.* — Hydrothiocarbonsaures Ammoniak gibt mit Quecksilberoxydsalzen einen gelben Niederschlag, welcher in einigen Stunden unter Ausscheidung des Schwefelkohlenstoffs orange, dann grauschwarz wird, und welcher, schnell im Vacuum getrocknet, beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoff und Zinnober zerfällt. ZEISE. BERZELIUS erhielt mit Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium und einem Quecksilberoxydsalze einen schwarzen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, schon beim Trocknen unter Verlust des Schwefelkohlenstoffs in schwarzes Schwefelquecksilber übergehend.

K. *Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelquecksilber.* — *Quecksilbersubsulfophosphit.* — a. *Halbsaures.* — 2HgS,PS. — Man erhitzt die Verbindung L in einer Retorte. Zuerst sublimirt sich M, während eine dunkle Masse bleibt, welche sich bei stärkerer Hitze ebenfalls völlig als 2HgS,PS sublimirt. Dieses bildet glänzende Krystalle, heller roth, als Zinnober, von pomeranzengelbem Pulver. BERZELIUS.

b. *Einfach-saures.* — HgS,PS. — Feingeriebener Zinnober, im Kugelapparat (III, 26) mit Einfach-Schwefelphosphor erhitzt, nimmt

ihn unter schwacher Wärmeentwicklung auf. Der überschüssige Einfach-Schwefelphosphor wird in einem Strom von Wasserstoffgas fortdestillirt; bei zu starkem Erhitzen scheiden sich Quecksilberkügelchen aus. — Zusammengebackene, schmutzigrothe Masse, von brandgelbem Pulver. Färbt sich an der Luft fast schwarz, und gibt dann ein schwarzgraues Pulver. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 256). Die Zersetzungen durch Erhitzung s. u.

L. *Dreifach-Schwefelphosphor-Schwefelquecksilber*. — 2HgS, PS^3. — *Quecksilbersulfophosphit.* — Bleibt bei längerem Erhitzen von HgS,PS in einer Retorte, bei einer höchstens bis zum Siedpunct des Schwefels steigenden Hitze, wobei sich eine schwarze, vorzüglich aus Quecksilberkugeln bestehende Masse sublimirt, als ein gelbweifser Körper. Derselbe zerfällt, bis zur Verflüchtigung erhitzt, in K, a und in M. [495] $2(2HgS,PS^3) = 2HgS,PS + 2HgS,PS^5$. BERZELIUS (*Ann Pharm.* 46, 265).

M. *Fünffach-Schwefelphosphor-Schwefelquecksilber*. — 2HgS, PS^5. — *Quecksilbersulfophosphat.* — Man sublimirt in einer Retorte HgS,PS bei einer stärkeren Hitze, als in welcher sich L erzeugt. Zuerst setzt sich in den vorderen Theil des verstopften, warm gehaltenen Retortenhalses Quecksilber; hierauf sublimirt sich M als eine durch und durch krystallische Masse, und zum Theil in feinen, sehr glänzenden, durchsichtigen, blassgelben Nadeln. — 2. Durch Erhitzen von L, wobei es sich vor der Verbindung K, a sublimirt. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 279).

N. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Phosphorquecksilber*. — In wässrigem sauren schwefelsauren Quecksilberoxyd erzeugt durchgeleitetes Phosphorwasserstoffgas einen gelben, bald rein weifs werdenden, schweren Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier gepresst, dann im Vacuum über Vitriolöl getrocknet wird. — Nach dem Trocknen gelb, wird es an der Luft durch Anziehung von Wasser wieder weifs. Es entwickelt beim Erhitzen in einer Retorte unter geringem Prasseln viel schwefligsaures Gas, hierauf Quecksilberdampf, dann Schwefelsäuredampf, und lässt geschmolzenes Phosphorsäurehydrat. Es löst sich völlig in Salpetersalzsäure. H. ROSE (*Pogg.* 40, 75).

			H. ROSE.
9Hg	900	76,57	76,25
P	31,4	2,67	2,31
$4SO^3$	160	13,61	13,19
6O	48	4,09	
4HO	36	3,06	
	1175,4	100,00	

$Hg^3P + 2(3HgO,2SO^3) + 4Aq.$ — Also Verbindung von Drittel-Phosphorquecksilber mit dem für sich nicht bekannten $^2/_3$schwefelsauren Quecksilberoxyd. H. ROSE. HOPKINS (*Sill. amer. J.* 18, 364) will das $^2/_3$saure Salz für sich erhalten haben.

O. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber*. — Man leitet durch wässriges saures schwefelsaures Quecksilberoxyd eine ungenügende Menge von Hydrothiongas. Der weifse Niederschlag wird beim Waschen gelblich. H. ROSE.

[Mit kaltem Wasser gewaschen, bleibt er nach dem Trocknen im Wasserbade weifs und färbt sich nur an der Oberfläche gelblich; beim Waschen mit kochendem Wasser wird er allmälig gelblich, aber verändert sich nach dem Trocknen bei 100° nicht weiter. JACOBSEN (*Pogg.* 68, 411).

			Jacobsen. a	b
3 Hg	300	80,80	79,01	80,87
2 S	32	8,65	8,91	8,99
5 O	40	10,64	12,08	10,14
HgS + 2HgO,SO^3	372	100,00	100,00	100,00

a mit kaltem, b mit kochendem Wasser gewaschen. W.]

Quecksilber und Selen.

A. *Selen-Quecksilber.* — Beide Stoffe vereinigen sich beim Erhitzen ohne Lichtentwicklung. — a. Wendet man überschüssiges Quecksilber an, und destillirt das unverbundene ab, so bleibt eine feste, zinnweifse Verbindung, welche sich in der Hitze, ohne zuvor zu schmelzen, in metallglänzenden Blättern sublimirt. — b. Beim Erhitzen des Quecksilbers mit überschüssigem Selen sublimirt sich zuerst Selen, [496] dann eine graue, minder deutlich krystallische Materie, die entweder ein Selenquecksilber im Maximum ist, oder ein Gemenge von a und Selen; zuletzt sublimirt sich a. — Das Selenquecksilber löst sich leicht in kalter Salpetersalzsäure als selenigsaures Quecksilberoxyd; es wird nur durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure in selenigsaures Quecksilberoxydul zersetzt, was sich als ein weifses Pulver darstellt, während etwas selenige Säure in der Salpetersäure gelöst ist. Berzelius.

B. *Selenigsaures Quecksilberoxydul.* — Die selenige Säure und die selenigsauren Alkalien fällen das salpetersaure Quecksilberoxydul. — Weifses Pulver; schmilzt in der Wärme zu einer dunkelbraunen Materie, die beim Erkalten citronengelb wird; kocht bei stärkerer Hitze und geht in braune Tropfen über, die beim Erkalten bernsteingelb und meistens durchsichtig werden. Verwandelt sich mit Salzsäure in salzsaures Quecksilberoxyd, während die selenige Säure theils zu rothem Selen reducirt ist, theils in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Tritt an wässriges Kali alle Säure ab. Weder in Wasser, noch in wässriger seleniger Säure löslich. Berzelius.

C. *Selenigsaures Quecksilberoxyd.* — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität, oder durch Zusammenbringen des Quecksilberoxyds mit wässriger seleniger Säure. — Weifses Pulver, nicht oder sehr wenig in Wasser löslich.

b. *Doppelt.* — Man fügt zu wässriger seleniger Säure so lange Quecksilberoxyd, bis sich einfach-saures Salz abscheiden will, filtrirt und dampft ab. Grofse, der Länge nach gereifte Säulen, vom Geschmacke des Sublimats; viel Wasser haltend. Das krystallisirte Salz schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwasser, wird nach dessen Verlust fest, und sublimirt sich endlich unverändert. Leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist löslich; die wässrige Lösung wird nicht durch Ammoniak und sehr wenig durch kohlensaure Alkalien gefällt; auch Kali schlägt daraus nur einen Theil des Oxyds nieder; schweflige Säure fällt weifses selenigsaures Quecksilberoxydul, welches bald durch reducirtes Selen scharlachroth wird. Berzelius.

D. *Schwefelquecksilber-Selenquecksilber.* — Derb, körnig, milde, schwärzlich-bleigrau ins Stahlgraue, dem Fahlerz ähnlich, von schwarzem Pulver. Lässt sich vollständig, als schwarzes Krystallmehl, sublimiren. Gibt

beim Glühen mit kohlensaurem Natron Quecksilber. Brennt mit blauer Flamme. Schmilzt auf der Kohle sogleich, verbreitet weifse, zuerst nach schwefliger Säure, dann nach Selen riechende Dämpfe, und gibt auf der Kohle einen grauweifsen Beschlag, welcher bei fortgesetztem Blasen zu weifsem krystallischen selenigsauren Quecksilberoxyd wird. Färbt Borax fleischroth. Wird durch Chlorgas nicht in der Kälte, leicht in der Wärme in Chlorschwefel, Chlorselen und Chlorquecksilber zersetzt. Wird von Salzsäure und selbst von erhitzter Salpetersäure nicht, oder wenig angegriffen, schnell schon von kalter Salpetersalzsäure, unter Abscheidung cochenillrother Flocken [497] von Schwefelselen, die beim Erhitzen zu Tropfen zusammenschmelzen. Kersten (*Kastn. Arch.* 14, 127), H. Rose (*Pogg.* 46, 315).

			H. Rose (aus Mexico).
5Hg	500	82,78	81,33
Se	40	6,62	6,49
4S	64	10,60	10,30
HgSe + 4HgS	604	100,00	98,12

Quecksilber und Iod.

A. *Halb-Iodquecksilber.* — *Protoiodure de Mercure.* — *Darstellung.* 1. Man reibt 2 At. Quecksilber mit 1 At. Iod zusammen, am besten unter Befeuchten mit etwas Weingeist. — 200 Th. Quecksilber, mit 126 Iod zusammengerieben, geben ein röthliches Gemenge, welches bei Zusatz von etwas Weingeist (welcher das Iod löst, und aufs Quecksilber überträgt) unter baldigem Verschwinden des Quecksilbers und Iods gelblich wird. Berthemot (*J. Pharm.* 17, 456). — Selbst wenn man auf 200 Th. Quecksilber nur 124 Iod nimmt, und mit etwas Weingeist reibt, hält das grüngelbe Gemisch etwas Einfach-Iodquecksilber, durch heifsen Weingeist auszuziehen. Reibt man 200 Th. Quecksilber blofs mit 100 Iod zusammen, so erhält man ein dunkleres, grasgrünes Iodquecksilber. Mialhe (*N. J. Pharm.* 4, 36). Selbst aus dem mit 200 Th. Quecksilber und 100 Iod bereiteten Präparat zieht kochender Weingeist etwas Einfach-Iodquecksilber aus, doch weniger. Soubeiran (ebendas.). — Fügt man statt des Weingeistes Wasser hinzu, so erfolgt die Verbindung in der Kälte langsam, in der Wärme schnell, zu einem braunrothen Pulver, welches dann beim Reiben mit Weingeist bald gelbgrün wird. Reibt man 200 Th. Quecksilber mit 125 Th. etwas feuchtem Iod ohne weitern Zusatz zusammen, so erhitzt sich das Gemenge in Folge der eintretenden Verbindung, so dass die Masse unter Entwicklung von Ioddämpfen in Fluss kommt und dann zu einer braunrothen Schlacke erstarrt, welche für sich schwer zu zerreiben, aber bei Weingeistzusatz bald in ein gelbgrünes Pulver zu verwandeln ist. Silber (*N. Br. Arch.* 28, 62). — 2. Man reibt 1 At. Einfach-Iodquecksilber mit 1 At. Quecksilber zusammen. — Berthemot empfiehlt 226 Th. Einfach-Iodquecksilber auf 100,6 Th. Quecksilber, unter Zusatz von etwas Weingeist — 3. Man zersetzt salpetersaures Quecksilberoxydul oder besser Halb-Chlorquecksilber oder essigsaures Quecksilberoxydul durch Hydriod oder besser durch Iodkalium. — $Hg^2O,NO^5 + KJ = Hg^2J + KO,NO^5$. — Da das salpetersaure Quecksilberoxydul nur durch Vermittlung von etwas überschüssiger Säure in Wasser löslich ist, und dieser Ueberschuss unverbunden bleibt, falls nicht das Iodkalium etwas Kali oder kohlensaures Kali beigemengt enthält, so verwandelt derselbe, wenn man nicht schnell filtrirt, durch Oxydation einen Theil des Halb-Iodquecksilbers in Einfach-Iodquecksilber, durch dessen Beimischung die grüne Farbe des Niederschlags in die gelbe übergeführt wird. Dieses tritt in noch höherem Grade bei Anwendung von Hydriod ein, durch welches sämmtliche Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird. Auch hält das salpetersaure Quecksilberoxydul häufig etwas Oxydsalz beigemischt, aus welchem Einfach-Iodquecksilber gefällt wird. Die Flüssigkeiten sind in richtigem Verhältnisse zu mischen, weil ein Ueberschuss des Iodkaliums einen Theil des gefällten Halb-Iodquecksilbers in sich lösendes Einfach-Iodquecksilber und in metallisches Quecksilber zersetzt, welches dem

Niederschlage beigemengt bleibt; aber ein geringer Ueberschuss des Iodkaliums ist dienlich, um das durch die Salpetersäure erzeugte Einfach-Iodquecksilber [498] zu lösen, und dadurch die gelbe Farbe des Niederschlags wieder in Grün überzuführen. INGLIS, N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 410), BERTHEMOT, P. BOULLAY. — Halb-Chlorquecksilber gibt beim Zusammenreiben mit wässrigem Iodkalium rein grünes Halb-Iodquecksilber. INGLIS (*Phil. Mag. J.* 8, 17). $Hg^2Cl + KJ = Hg^2J + KCl$. — Beide Verbindungen müssen genau in stöchiometrischem Verhältnisse von 235,4 Th. Hg^2Cl und 165,2 KJ angewandt werden, da ein Ueberschuss von Kalomel unzersetzt und dem Halb-Iodquecksilber beigemengt bleibt, und ein Ueberschuss von Iodkalium metallisches Quecksilber ausscheidet. — Die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyduls in kaltem Wasser gibt mit Iodkalium den grünen Niederschlag des reinen Halb-Iodquecksilbers, P. BOULLAY; aber das essigsaure Quecksilberoxydul ist nur sparsam in kaltem Wasser löslich, und in heifsem löst es sich zum Theil als Oxydsalz unter Abscheidung von Quecksilber. Man muss daher krystallisirtes essigsaures Quecksilberoxydul mit wässrigem Iodkalium kalt zusammenreiben, wobei man zuerst grünschwarzes, dann schön gelbgrünes Pulver erhält, dem jedoch leicht unzersetztes essigsaures Quecksilberoxydul beigemengt bleibt, was sich nicht wohl durch kaltes Wasser ausziehen lässt, und durch heifses nur unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers, welches sich dem Iodquecksilber beimengt. BERTHEMOT. [Wenn man genau 259 Th. (1 At.) essigsaures Quecksilberoxydul auf 165,2 Th. (1 At.) Iodkalium anwendet, und hinreichend lange einwirken lässt, so ist diese Beimengung von essigsaurem Quecksilberoxydul wohl nicht zu befürchten.] — Statt des Iodkaliums wird auch Einfach-Iodeisen zur Darstellung des Halb-Iodquecksilbers empfohlen. — Der auf eine dieser Weisen erhaltene grüne Niederschlag wird mit heifsem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Eigenschaften. Grünes Pulver, INGLIS; nach BOULLAY dunkelgrün, nach BERTHEMOT gelbgrün. Spec. Gew. des scharf getrockneten Pulvers 7,6445 KARSTEN, 7,75 BOULLAY.

2Hg	200	61,35
J	126	38,65
Hg^2J	326	100,00

Das Halb-Iodquecksilber färbt sich im Lichte dunkelgrün und schwarz. Die Verdunkelung erfolgt blofs bei feuchtem Halb-Iodquecksilber, und es entwickelt sich dabei kein Iod, sondern Hydriod; also mengt sich vielleicht Quecksilberoxydul bei. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 63). Es zerfällt in lufthaltigen Gefäfsen, auch wenn sie kein Licht durchlassen, in einigen Wochen in Quecksilber und Einfach-Iodquecksilber, welches dendritische Auswüchse macht; unter Wasser erfolgt die Zersetzung nicht. INGLIS. — Es zerfällt bei der Sublimation in metallisches Quecksilber, welches sich oben ansetzt, und in ein darunter befindliches grüngelbes Sublimat, welches Hg^4J^3 ist. LABOURÉ (*N. J. Pharm.* 4, 329). — Es färbt sich unter salzsaurem Zinnoxydul allmälig grünschwarz, dann schwarz, dann, durch sich dem schwarzen Pulver reichlich beimengendes Zinnoxyd, schiefergrau. LABOURÉ. — Es löst sich in Ammoniak, einen grauen Rückstand [von Quecksilber?] lassend. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 322). — Es zerfällt mit wässrigem Hydriod oder Iodkalium in sich lösendes Einfach-Iodquecksilber und zurückbleibendes Quecksilber. Eben so wirken in der Siedhitze wässriges Iod-Natrium, -Baryum, -Calcium, -Magnium und -Zink. P. BOULLAY, LABOURÉ. Auch kochende Salzsäure zeigt diese Wirkung, doch sehr langsam, und sie muss dabei oft erneuert werden. BOULLAY. — Auch die [499] kochende Lösung von Salmiak oder Kochsalz nimmt, unter Abscheidung von Quecksilber, ein wenig Einfach-Iodquecksilber auf. BOULLAY. Dieses löst sich als Einfach-Chlorquecksilber. MIALHE. Das

Halb-Iodquecksilber löst sich in mehr als 2375 Th. Wasser, SALADIN (*J. Chim. med.* 7, 530); nicht in Weingeist.

B. *Dreiviertel-Iodquecksilber.* — Diese gelbe Verbindung wurde früher von GAY-LUSSAC, COLIN u. A. für Halb-Iodquecksilber genommen, bis INGLIS, BOULLAY u. A. zeigten, dass sie reicher an Iod sei. — 1. Man fällt salpetersaure Quecksilberoxydullösung durch Hydriod oder Iodkalium, und sammelt den Niederschlag erst dann auf dem Filter, wenn seine grüne Farbe in die gelbe übergegangen ist. — 2. Man löst in wässrigem Iodkalium halb so viel Iod auf, als es enthält, und fällt damit das salpetersaure Quecksilberoxydul. Zuerst fällt rothes Iodquecksilber nieder, aber beim Schütteln wird es gelb. Hat man zu viel iodhaltendes Iodkalium zugefügt, so bleibt Einfach-Iodquecksilber beigemengt, welches sich jedoch durch Weingeist leicht entziehen lässt. P. BOULLAY.

Gelbes Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen roth wird. COLIN. Lässt sich schmelzen, und bei rasch angebrachter Hitze unzersetzt sublimiren. COLIN. Färbt sich in der Hitze dunkelkarminroth, und sublimirt sich dann in dunkelkarminrothen Krystallen, welche beim Erkalten wieder gelb werden. INGLIS.

			BOULLAY.
4Hg	400	51,41	51,9
3J	378	48,59	48,1
Hg^4J^3	778	100,00	100,0

Es färbt sich am Lichte dunkel und grünlich. COLIN, INGLIS. Dem Lichte unter Wasser dargeboten, bildet es einige kleine Würfel von Einfach-Iodquecksilber. Im Dunkeln bleibt es unzersetzt. INGLIS. — Wässriges Hydriod und die wässrigen Verbindungen des Iods mit den Metallen der Alkalien, mit Magnium oder Zink, verwandeln es unter Aufnahme von Einfach-Iodquecksilber zuerst in grünes Halb-Iodquecksilber, welches dann unter Abscheidung von Quecksilber gelöst wird. BOULLAY. Weingeist entzieht der gelben Verbindung kein Einfach-Iodquecksilber, ein Beweis, dass sie kein bloßes Gemenge von Halb- und Einfach-Iodquecksilber ist. BOULLAY.

C. *Einfach-Iodquecksilber.* — *Deutoiodure de Mercure.* — DEL RIO (*Schw.* 51, 253) vermuthet, es in Mexico natürlich gefunden zu haben, dem Zinnober ähnlich, doch von lichterem Strich. — Es dient unter dem Namen: *Scarlett* als prächtige Wasserfarbe, die jedoch am Lichte höchst vergänglich ist, und zugleich die Farbe des beigemengten Zinnobers zerstört. Dient auch in der Kattundruckerei.

Bildung. 1. Beim Zusammenreiben von 1 At. Quecksilber mit 1 Iod. — [Nach MOHR (*Arch. Pharm.* (2) 55, 29) vereinigen sich gleiche Atome Iod und Quecksilber beim Zusammenreiben nicht vollkommen zu Einfach-Iodquecksilber, sondern die entstandene Masse enthält freies Iod, welches entweicht, wenn sie im Wasserbade getrocknet wird und Halb-Iodquecksilber, welches beim Sublimiren in Einfach-Iodquecksilber und metallisches Quecksilber zerfällt. W.] — 2. Beim Fällen eines Quecksilberoxydsalzes durch Hydriod oder ein gelöstes Iodmetall, wie Iodkalium oder Iodeisen. — $HgO,NO^5 + KJ = HgJ + KO,NO^5$; oder $HgCl + HJ = HgJ + HCl$. — 3. Beim Reiben von Iod mit Quecksilberoxydul und Wasser, oder mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilberoxyd; oder von [500] salpetersaurem Quecksilberoxyd. VAUQUELIN. $Hg^2O + J = HgJ + HgO$. — 4. Beim Reiben von Iod mit Quecksilberoxyd und Wasser, unter Entwicklung vieler [Sauerstoff-] Gasblasen. VAUQUELIN. Dagegen

erhielt Rammelsberg (*Pogg.* 48, 182) beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Iod und Wasser neben dem Iodquecksilber eine Lösung von iodsaurem Quecksilberoxyd. — 5. Beim Reiben von Iod mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, wobei sich kein Gas entwickelt, und ein blasser rothes, Sauerstoff haltiges Präparat bildet. Vauquelin. Wahrscheinlich mengt sich hierbei dem Iodquecksilber iodsaures Quecksilberoxyd bei: $6(HgO,NO^5) + 6J = 5HgJ + HgO,JO^5 + 6NO^5$. — 6. Beim Reiben von Iod mit Halb-Chlorquecksilber und Wasser, welches Einfach-Chlorquecksilber aufnimmt. Landerer. — 7. Beim Reiben von Iod mit Cyanquecksilber, unter gleichzeitiger Bildung von Iodcyan. — 8. Beim Zusammenbringen des Halb-Iodquecksilbers mit Iod, oder dessen weingeistiger Lösung. — 9. Beim Zusammenreiben und Erwärmen desselben mit Dreifach-Iodarsen und Wasser, unter Reduction von Arsen. Soubeiran (*J. Pharm.* 27, 744).

Darstellung. 1. Man reibt 1 At. Quecksilber mit 1 At. Iod unter Befeuchten mit Wasser oder Weingeist zusammen. 100 Th. Quecksilber, mit 124,7 Iod unter öfterem Betröpfeln mit sehr wenig Weingeist zusammengerieben (bei zu viel Weingeist geht die Verbindung mit einer bis zum Schmelzen der Masse und Verdampfen von Iod steigenden Wärmeentwicklung vor sich), liefern ein nicht so schön rothes Gemisch wie nach (2). Berthemot (*J. Pharm.* 17, 456). [Dublanc (*N. J. Pharm.* 15, 64) giefst ein Kilogramm Weingeist auf 100 Gramm Quecksilber und setzt allmälig 124 Gramm Iod in Portionen von 10 Gramm hinzu, indem er nach jedem Zusetzen so lange schüttelt, bis der Weingeist farblos geworden ist. Nach dem Zusatz der letzten 4 Grammen bleibt der Weingeist gefärbt, da nun alles Quecksilber mit Iod verbunden ist. Das Präparat wird mit Weingeist gewaschen; es ist krystallisch und hyazinthroth. W.] — 2. Man fällt wässriges salpetersaures Quecksilberoxyd oder Einfach-Chlorquecksilber durch Hydriod, Iodkalium oder Einfach-Iodeisen, und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Wenn nicht das richtige Verhältniss getroffen ist, so bleibt ein Theil des Iodquecksilbers im überschüssigen Quecksilberoxydsalz oder im überschüssigen Iodkalium gelöst. Boullay.

Eigenschaften. Das Einfach-Iodquecksilber ist dimorph, je nach der Temperatur.

a. *Rothes.* Wird nach den beiden soeben angegebenen Darstellungsweisen als scharlachrothes Pulver erhalten. Löst man dieses in kochendem mäfsig verdünnten Iodkalium bis zur Sättigung und lässt erkalten, Boullay, Mitscherlich, oder in kochendem wässrigen Iodzink und verdunstet im Vacuum, Inglis, oder löst man Iod unter anhaltendem Kochen und Ersetzen des Wassers in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung bis zur Sättigung und lässt erkalten, Preuss, so liefert es deutliche Krystalle. — X-System 4gliedrig. Spitzes Quadratoktaeder *Fig.* 21, jedoch stets entscheitelt. $e : e'' = 141°$; $p : e = 109° 30'$. Mitscherlich (*Pogg.* 28, 117). Die von Boullay und Inglis beobachteten Würfel und Säulen sind hiernach als verschieden lange quadratische Säulen zu betrachten. — Spec. Gew. 6,2009 Karsten, 6,320 Boullay. — Schmilzt leicht zu einer dunkelbernsteingelben Flüssigkeit, Warington, welche beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse erstarrt, in welcher das Iodquecksilber den Zustand von b angenommen hat; dieselbe wird bei noch weiterem Erkalten lebhaft roth, nicht [501] allmälig, sondern plötzlich, ruckweise; einzelne Krystalle, welche auch bei völligem Erkalten gelb geblieben sind, röthen sich sogleich beim Berühren mit den Fingern, oder beim Erschüttern des Papiers, worauf sie liegen. Mitscherlich. Nach Mather

(*Sill. amer. J.* 27, 263) wird die geschmolzene Masse beim Erstarren erst roth, dann gelb, und bleibt so, röthet sich aber sogleich mit Kalilauge. — Es lässt sich leicht ohne Zersetzung verdampfen und sublimirt sich in gelben Krystallen b; bei sehr vorsichtigem Erwärmen sublimiren sich aufser den gelben Krystallen auch rothe quadratische Oktaeder. Warington.

b. *Gelbes.* Entsteht durch Schmelzung und Abkühlung, oder durch Sublimation von a; schon durch eine Wärme, bei welcher die Krystalle weder schmelzen noch verdampfen, gehen sie plötzlich in die gelbe Modification über. Mitscherlich. Auch bei der Fällung der Quecksilberoxydsalze durch Iodkalium fällt zuerst ein blassgelbes Pulver von b nieder, welches dann in das scharlachrothe von a übergeht. Unter dem Mikroskop bemerkt man, bei Anwendung von Einfach-Chlorquecksilber, zuerst rhombische Blättchen, bei durchfallendem Licht farblos, bei auffallendem gelb, welche unter Abstumpfung ihrer Ecken und Kanten, wie wenn eine Auflösung statt fände, immer kleiner werden und verschwinden, während an ihrer Stelle rothe Quadratoktaeder entstehen. Warington (*Phys. Mag. J.* 21, 192). Krystallsystem 2- u. 2-gliedrig. *Fig.* 61; u' : u = 114°. Mitscherlich. Die Säulen zu Tafeln verkürzt. (Nach Frankenheim 2- u. 1-gliedrig.) Citronengelb. Die gelben Krystalle gehen bei gewöhnlicher Temperatur durch geringe Veranlassungen in den rothen Zustand zurück. Vergl. die (1, 95) zusammengestellten Beobachtungen von Hayes und Frankenheim. Beobachtet man ein rhombisches Blättchen während des Rothwerdens unter dem Mikroskope, so bemerkt man, wie die rothe Färbung ruckweise fortschreitet und jedesmal entweder durch eine mit einer Seitenfläche oder mit einer Diagonale parallele Linie begränzt wird. Warington. (*Phys. Mag. J.* 21, 192.)

				Maafs.	Spec. Gew.
Hg	100	44,25	Quecksilberdampf	1	6,9300
J	126	55,75	Ioddampf	1	8,7356
HgJ	226	100,00	Iodquecksilberdampf	1	15,6656

Kalium entzieht dem Iodquecksilber beim Zusammenreiben unter Feuerentwicklung das Iod. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 180). Auch viele schwere Metalle entziehen für sich oder neben Wasser einwirkend alles Iod, oder die Hälfte; das sich bildende Iodmetall vereinigt sich bisweilen mit einem Theil des Iodquecksilbers zu einem Iodsalze. — Beim Erwärmen und Zusammenreiben des Iodquecksilbers mit verschiedenen Metallen und Wasser erhält man folgendes: *Zink:* lebhafte Wärmeentwicklung, wässriges Iodzink und Zinkamalgam. — *Kadmium:* Zersetzung unter Bildung von Iodquecksilberkadmium. — *Zinn:* Die Zersetzung erfolgt langsam; nach ½stündigem Kochen ist Zinnamalgam gebildet und Zinnoxyd (wegen Luftzutritt) niedergefallen, aber die Flüssigkeit hält aufser Einfach-Iodzinn noch unzersetztes Iodquecksilber. — *Eisen:* Unter schwacher Wärmeentwicklung erhält man zuerst Halb-Iodquecksilber, dann besonders beim Erwärmen Metall, und in der Flüssigkeit Einfach-Iodeisen, nebst noch etwas unzersetztem Iodquecksilber. — *Kupfer:* Zuerst Halb-Iodquecksilber, nach längerem Kochen Quecksilber, neben Halb-Iodkupfer. — *Blei* oder *Silber*: [502] Halb-Iodquecksilber und Iodblei oder Iodsilber. — *Wismuth* oder *Antimon*, fein gepulvert mit Wasser gekocht: die Flüssigkeit hält saures Hydriod-Wismuthoxyd oder -Antimonoxyd mit etwas Iodquecksilber. Berthemot (*J. Pharm.* 14, 610). — Unter wässrigem Einfach-Chlorzinn wird das Einfach-Iodquecksilber unter immer weiter gehendem Iodverlust gelbroth, dann gelb, (Hg^4J^3), dann grüngelb, dann grün (Hg^2J), und endlich zu einem Gemenge von Quecksilber und von Zinnoxyd. Labouré. — Das Iodquecksilber liefert mit wässrigem Ammoniak ein braunes Pulver und eine gelbe Flüssigkeit, welche

schneeweifse Flocken absetzt. Böttger (*J. pr. Chem.* 8, 481); es wird unter Ammoniak weifs, dann beim Erhitzen braunroth. Wittstein (*Repert.* 63, 322). — Fixe Alkalien scheiden auf nassem Wege aus dem Iodquecksilber Quecksilberoxyd ab (oder bei gröfserer Verdünnung Quecksilberoxyd-Iodquecksilber, Rammelsberg), und bilden eine lösliche Verbindung von Iodquecksilber mit Iodalkalimetall. — Beim Kochen mit wässrigem Kali bildet sich unter Absonderung von Quecksilberoxyd eine gelbliche Lösung von Iodquecksilber und Iodkalium [4HgJ+KO = HgO+KJ,3HgJ], welche beim Erkalten zuerst HgJ anschiefsen lässt, hierauf grüngelbe Nadeln von KJ,2HgJ. Weingeistiges Kali wirkt eben so, nur noch leichter. Auch Natron, Baryt und Strontian verhalten sich ähnlich, und liefern ebenfalls Iodsalze. Auch Kalk, beim Kochen mit Weingeist, während er bei Anwendung von Wasser nicht zersetzt. Eben so zersetzt kohlensaures Kali oder Natron das Iodquecksilber nicht beim Kochen mit Wasser, aber beim Kochen mit Weingeist; dieser scheint durch seine lösende Kraft die Wirkung zu begünstigen. Bittererde, kohlensaure Bittererde und Alaunerde wirken auf nassem Wege nicht zersetzend. Berthemot (*J. Pharm.* 14, 186). — Das Iodquecksilber löst sich in wässrigem Chlorkalk beim Erhitzen, und setzt bei anfangendem Kochen basisch überiodsauren Kalk als weifse Gallerte ab, während die Lösung Einfach-Chlorquecksilber hält. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 182). — Leitet man Chlorgas durch Wasser, worin Iodquecksilber vertheilt ist, so entsteht eine lebhaft gelbe Lösung von Einfach-Chlorquecksilber und Dreifach-Chloriod. Filhol.

Das Einfach-Chlorquecksilber löst sich sehr wenig in Wasser. Die Lösung, freiwillig verdunstet, setzt bräunliche mikroskopische spitzige 6seitige Krystalle und stumpfe Rhomboeder ab, wohl von Quecksilberoxyd. Saladin (*J. Chim. med.* 7, 530). — Es löst sich in vielen wässrigen Säuren, namentlich in Hydriod und Salzsäure. Auch in vielen Ammoniaksalzen und in wässrigem Chlorkalium. Es löst sich völlig in heifsem wässrigem kohlensauren oder schwefelsauren Ammoniak und schon in kaltem salz- oder bernsteinsauren, Wittstein; auch in kaltem salpetersauren, Brett. Die Lösung in heifser Salmiaklösung setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers in Nadeln ab, das übrige bei der Verdünnung mit Wasser. Beim Kochen mit Salmiak und Weingeist erhält man eine Lösung, die beim Erkalten nichts absetzt, aber beim Verdunsten Krystalle von Iodquecksilber liefert, und durch Wasser gefällt wird. Böttger. — 226 Th. (1 At.) Iodquecksilber lösen sich in einer heifsen gesättigten wässrigen Lösung von 387 Th. (5 At.; 5 . 74,6 = 373) Chlorkalium; beim Erkalten der Lösung (welche durch Wasser gelb gefällt wird) schiefst das meiste Iodquecksilber an in anfangs gelben Krystallen, die bald roth werden; die Mutterlauge setzt bei der Verdunnung mit Wasser noch etwas Iodquecksilber ab, [503] so dass das Filtrat durch Hydrothionalkali nur noch gebräunt wird. Eben so verhält sich der Salmiak. P. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 364). — Auch löst sich das Einfach-Iodquecksilber in wässrigem salz-, salpeter- oder essig-saurem Quecksilberoxyd, in wässrigen basischeren Iodmetallen, mit welchen es Iodsalze, die *Iodohydrargyrate* Bonsdorffs bildet, in heifsem Weingeist, woraus es beim Erkalten anschiefst und ein wenig in Aether.

D. *Quecksilberoxyd-Iodquecksilber.* — 3HgO,HgJ. — 1. Man schmelzt 3 At. Quecksilberoxyd mit 1 At. Einfach-Iodquecksilber zusammen. — 2. Einfach-Iodquecksilber, mit verdünntem Kali erhitzt, lässt eine kleine Menge eines gelbbraunen Pulvers von Quecksilberoxyd-Iodquecksilber, meistens mit überschüssigem Oxyd gemengt. — Dieses Pulver, nach dem Trocknen bei 120° einem Strom von Ammoniakgas ausgesetzt, liefert unter Entwicklung von Wasser eine rothbraune Ver-

bindung = $Hg,NH^2,HgJ,2HgO$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 182). [$3HgO,HgJ + NH^3 = HgNH^2,HgJ,2HgO + HO$.]

E. *Hydriod-Iodquecksilber* oder *saures Hydriod-Quecksilberoxyd.* — Die concentrirte wässrige Lösung von 127 Th. (1 At.) Hydriod löst in der Hitze 456 Th. (2 At.; 2 . 226 = 452) Einfach-Iodquecksilber. Hiervon lässt sie bei der Verdünnung mit Wasser 228 Th. (1 At.) Iodquecksilber fallen, so dass 228 Th. (1 At.) in 1 At. Hydriod gelöst bleiben. Lässt man die heifse Lösung, ohne Wasser zuzusetzen, erkalten, so krystallisirt zuerst Einfach-Iodquecksilber heraus; hierauf scheiden sich gelbe durchsichtige Nadeln ab. Die Mutterlauge setzt bei der Verdünnung mit Wasser noch Iodquecksilber ab. Dieselben Nadeln erhält man durch Auflösen von Iodquecksilber in warmem wässrigen Hydriod und Verdunsten der Lösung in trockner, etwas verdünnter Luft. Sie verwandeln sich in warmer trockner Luft durch Verdunsten des Hydriods in rothes Iodquecksilber; Wasser scheidet aus ihnen rothes Iodquecksilber ab, unter Aufnahme des Hydriods in Verbindung mit wenigem Iodquecksilber. Daher zerfallen die Nadeln auch an gewöhnlicher Luft in Iodquecksilber und wässriges Hydriod (welches noch Iodquecksilber enthält). P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 340). [Wahrscheinlich sind die Krystalle, gleich der gesättigten concentrirten Lösung = $2HgJ,HJ$, oder, wenn sie Wasser enthalten, $2HgO,3HJ$. BOULLAY stellt eine andere Berechnung darüber auf.]

Zweifach-Iodquecksilber = HgJ^2 soll nach HUNT (*Phil. Mag. J.* 12, 27; auch *J. pr. Chem.* 14, 120) erhalten werden durch Fällen von wässrigem Einfach-Chlorquecksilber mit wässrigem Iodkalium, welches zuvor mit Iod gesättigt wurde. Der purpurbraune Niederschlag, welcher 27,9 Th. Quecksilber auf 72,1 Iod hält, wird beim Erhitzen oder beim Aussetzen an die Luft zu rothem Einfach-Iodquecksilber u. s. w. [Wohl nur Gemenge von Einfach-Iodquecksilber und Iod.]

F. *Iodsaures Quecksilberoxydul.* — Iodsäure oder iodsaures Kali bildet mit aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul einen weifsen, perlglänzenden Niederschlag. VAUQUELIN. Hält die Quecksilberlösung nicht zu viel freie Säure, so wird [504] das Quecksilber durch genügendes iodsaures Natron völlig gefällt. RAMMELSBERG. — Das Salz ist wasserfrei und verflüchtigt sich beim Erhitzen völlig, in Iodquecksilber, Quecksilber und Sauerstoffgas zersetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 570). $Hg^2O + JO^5 = HgJ + Hg + 6O$. Es löst sich leicht und vollständig, unter Chlorentwicklung in verdünnter Salzsäure; Ammoniak gibt mit der Lösung einen Niederschlag von Iodstickstoff. Es löst sich ziemlich schwer in Salpetersäure. RAMMELSBERG. Es löst sich in Iodsäure, und sehr wenig in Wasser. PLEISCHL.

G. *Iodsaures Quecksilberoxyd.* — Iodsäure und iodsaures Kali oder Natron fällen nicht die Quecksilberoxydsalze. PLEISCHL, RAMMELSBERG. Durch Kali gefälltes und gewaschenes Quecksilberoxyd, in noch feuchtem Zustande, wird beim Erwärmen mit wässriger Iodsäure, ohne sie zu lösen, schnell in weifses pulvriges iodsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Auf das durch Glühen bereitete Oxyd wirkt die Säure nicht ein. Das Salz ist wasserfrei, und verwandelt sich beim Erhitzen unter Sauerstoffgasentwicklung völlig in Einfach-Iodquecksilber. Es verhält sich gegen Salzsäure wie das Oxydulsalz; aus der Lösung fällt schwefelsaures Zinnoxydul rothes Iodquecksilber, welches dann in gelbes übergeht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 570).

			Rammelsberg.
HgO	108	39,42	39,83
JO^5	166	60,58	60,17
HgO,JO^5	274	100,00	100,00

H und I. *Ueberiodsaures Quecksilberoxydul* und *überiodsaures Quecksilberoxyd*. — Ueberiodsaures Natron gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen durch Wasserverlust braunroth wird, und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen, der beim Erwärmen gelblich wird. Beide Niederschläge lösen sich leicht in verdünnter Salpetersäure. Benckiser (*Ann. Pharm.* 17, 259).

K. *Iodquecksilber-Schwefelquecksilber*. — HgS,HgJ. — 1. Bei längerer Digestion von Einfach-Iodquecksilber mit einer ungenügenden Menge von Hydrothion-Wasser erhält man ein gelbes Pulver, vermöge seiner Leichtigkeit durch Schlämmen leicht von dem unveränderten Iodquecksilber zu trennen, und beim Erhitzen zuerst ein Sublimat von Iodquecksilber, dann von Schwefelquecksilber liefernd. H. Rose. — 2. Aus der Lösung von Quecksilberoxyd und Iodquecksilber in Salzsäure fällt weniger Hydrothion pomeranzengelbes Iodquecksilber-Schwefelquecksilber, welches durch mehr Hydrothion in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt wird. Rammelsberg (*Pogg.* 48, 175).

L. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Iodquecksilber*. — HgJ + HgO,SO^3. — Bildet sich beim Erhitzen von Halbiodquecksilber mit Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Säure, beim Erkalten der Flüssigkeit daraus anschiefsend. [505] $Hg^2 + 2SO^3 = HgJ + HgO,SO^3 + SO^2$. — Bei Anwendung von Einfach-Iodquecksilber entwickelt sich zugleich Ioddampf. Die Krystalle lassen sich ohne Zersetzung mit starkem Weingeist waschen; durch Wasser werden sie zersetzt; beim Erhitzen zerfallen sie in sich sublimirendes Iodquecksilber und bleibendes schwefelsaures Quecksilberoxyd. Souville (*J. Pharm.* 26, 474).

Quecksilber und Brom.

A. *Halb-Bromquecksilber*. — 1. Man sublimirt ein inniges Gemeng von 1 At. Quecksilber und 1 At. Einfach-Bromquecksilber. Löwig. — 2. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch wässriges Bromkalium. Balard. — Nach (1) faserige Masse, Löwig; lange Nadeln, so lange sie heifs sind, gelb, nach dem Erkalten weifslich. O. Henry (*J. Pharm.* 15, 56). Nach (2) weifses Pulver, Balard; gelbweifse Flocken, O. Henry. Von 7,307 spec. Gew. Karsten. Schmelzbar, O. Henry, und in schwacher Glühhitze unzersetzt verdampfbar. Löwig. Geschmack- und geruch-los.

				Maafs.	Spec. Gew.
2Hg	200	71,84	Quecksilberdampf	1	6,9300
Br	78,4	28,16	Bromdampf	½	2,7177
Hg^2Br	278,4	100,00	Halb-Bromquecksilberdampf	1	9,6477

Es zersetzt sich beim Erhitzen mit Phosphor in Bromphosphor und Phosphorquecksilber. Löwig. Es lässt, mit kaltem wässrigen Ammoniak behandelt, und mit ammoniakhaltendem Wasser gewaschen, ein

graues Pulver, welches Quecksilberkügelchen hält und beim Erhitzen Ammoniak entwickelt, worauf sich Quecksilber, Halb-Bromquecksilber und Einfach-Bromquecksilber sublimirt. RAMMELSBERG. Es gibt mit Kalilauge Bromkalium unter Abscheidung von Oxydul. Es zerfällt beim Kochen mit wässrigem hydrobrom- oder salz-sauren Ammoniak in sich lösendes Einfach-Bromquecksilber und zurückbleibendes Quecksilber. LÖWIG. Es löst sich nicht merklich in kaltem kohlensauren, salzsauren oder bernsteinsauren Ammoniak, ziemlich vollständig in heifsem, unter Rücklassung eines grauen Pulvers [Metall]; es löst sich nicht merklich in selbst kochendem schwefelsauren oder salpetersauren Ammoniak. WITTSTEIN.

B. *Einfach-Bromquecksilber*. — 1. Das Quecksilber vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Brom unter Entwicklung von Wärme, nicht von Licht. BALARD. — 2. Man schüttelt Quecksilber mit Wasser, indem man wiederholt so lange Brom zufügt, als sich dieses entfärbt, kocht, filtrirt und lässt krystallisiren. — 3. Man löst Quecksilberoxyd in erhitztem wässrigen Hydrobrom, und lässt krystallisiren. — 4. Man sublimirt schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Bromkalium. LÖWIG. Das Sublimat hält Halb-Bromquecksilber beigemengt. O. HENRY. — 5. Man dampft wässriges salpetersaures Quecksilberoxyd mit Bromkalium ab, so lange Bromquecksilber anschiefst, und reinigt dieses durch Auflösen in Weingeist. Die Mutterlauge, zur Trockne abgedampft, [506] tritt an kochenden Weingeist noch etwas ab. LÖWIG. — Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in zarten silberglänzenden Blättchen, aus der weingeistigen in weifsen Nadeln. LÖWIG. Das nach (5) erhaltene, scharf getrocknet, zeigt 5,9202 spec. Gew. KARSTEN. Schmilzt in der Hitze, LÖWIG, und sublimirt sich, BALARD, LÖWIG. Röthet, in Wasser gelöst, Lackmus. v. BONSDORFF.

				Maafs.	Spec. Gew.
Hg	100	56,05	Quecksilberdampf	1	6,9300
Br	78,4	43,95	Bromdampf	1	5,4355
HgBr	178,4	100,00	Einfach-Bromquecksilberdampf	1	12,3655

Erzeugt mit Phosphor Bromphosphor. Tritt in der Hitze an Antimon und Arsen das Brom ab. Setzt, in Wasser gelöst, bei Einwirkung des Sonnenlichts, oder in Berührung mit Quecksilber oder Kupfer, oder beim Zumischen von in Hydrobrom gelöstem Halb-Bromkupfer, Halb-Bromquecksilber ab. LÖWIG. Gibt mit wenig Hydrothion einen weifsen, mit mehr einen schwarzen Niederschlag. H. ROSE. Gibt mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag, mit fixen Alkalien einen gelben. LÖWIG. Unterchlorigsaures Natron fällt aus der Lösung Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber, RAMMELSBERG, und unterchlorige Säure bildet mit dem Bromquecksilber, unter Entwicklung von Chlor und Brom, Chlorquecksilber und bromsaures Quecksilberoxyd, BALARD. Es entwickelt beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Vitriolöl Bromdampf. BALARD. Wird nicht durch Vitriolöl zersetzt. H. ROSE (*Analyt. Chem.*). — Es löst sich in 94 Th. Wasser von 9°, LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 12, 177), und in 4 bis 5 Th. kochendem, beim Erkalten gröfstentheils niederfallend. Es verbindet sich mit basischen Brommetallen zu leicht löslichen Bromsalzen, den *Bromohydrargyraten* von BONSDORFF, und verliert dabei seine lackmusröthende Wirkung. v. BONSDORFF. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und noch leichter in Aether. BALARD.

C. *Quecksilberoxyd-Bromquecksilber.* — 1. Die durch Kochen von Einfach-Bromquecksilber und Quecksilberoxyd mit Wasser erhaltene Lösung setzt beim Erkalten die Verbindung ab. Löwig. — 2. Man versetzt wässriges Bromquecksilber mit einer unzureichenden Menge von Kali und kocht die Flüssigkeit mit dem gefällten Oxyd. Löwig. — 3. Man fällt wässriges Bromquecksilber durch kohlensaures Natron. Rammelsberg. — Nach (1 u. 2) citronengelbes Krystallmehl, aus der Lösung in Wasser in gelben Spiefsen anschiefsend, Löwig; nach (3) dunkelbraunes Pulver, Rammelsberg (*Pogg.* 55, 248).

			Rammelsberg.
4 Hg	400	79,62	80,05
Br	78,4	15,61	
3 O	24	4,77	
HgBr,3HgO	502,4	100,00	

[507] Zerfällt bei gelindem Erhitzen in Sauerstoffgas, sich sublimirendes Halb- und Einfach-Bromquecksilber und zurückbleibendes Quecksilberoxyd. Löwig. Liefert beim Erhitzen Sauerstoffgas und ein aus Quecksilber und Einfach-Bromquecksilber bestehendes Sublimat. Rammelsberg. Wird durch kochendes Kali in reines Quecksilberoxyd verwandelt. Löwig. Verändert in kochendem Kali nicht sein Aussehen. Rammelsberg. Wird unter Salpetersäure, welche das Oxyd entzieht, zu weifsem Bromquecksilber. Rammelsberg. — Löst sich nicht in kaltem, wenig in heifsem Wasser, leicht in Weingeist. Löwig. Löst sich nicht in Weingeist. Rammelsberg. — Hält Löwigs Verbindung weniger Oxyd?

D. *Hydrobrom-Einfach-Bromquecksilber.* — Wässriges Hydrobrom von 1,18 spec. Gew., bei 40° mit Bromquecksilber gesättigt, bildet eine dickliche Flüssigkeit, welche auf 1 At. Hydrobrom 2 At. Bromquecksilber hält, und beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser die Hälfte des Bromquecksilbers fallen lässt, so dass 1 At. Bromquecksilber mit 1 At. Hydrobrom verbunden bleibt. 1 At. warmes wässriges Hydriod und 1 At. kalte concentrirte Salzsäure löst 2 At. Bromquecksilber, und 1 At. warme concentrirte Salzsäure löst 4 At. Bromquecksilber. Löwig.

Beim Zusammenbringen von wässrigem Brom mit Quecksilberoxyd erhält man ein wenig lösliches Oxybromet und eine Flüssigkeit, welche, aufser etwas Oxybromet, *unterbromigsaures Quecksilberoxyd* oder freie unterbromige Säure hält, und diese bei der Destillation im Vacuum übergehen lässt. Balard. — In der Wärme erhält man Einfach-Bromquecksilber und bromsaures Quecksilberoxyd. Löwig.

E. *Bromsaures Quecksilberoxydul.* — a. *Halb.* — Bleibt beim Behandeln von b mit oft erneuertem warmen, nicht kochenden Wasser. — Citronengelbes körniges Pulver, kein Wasser haltend. — Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich mit Zischen, Umherwerfen des gröfseren Theils, Entwicklung von Brom und Bildung von Quecksilberoxyd. Färbt sich am Lichte grau. Wird durch wenig Salpetersäure in b verwandelt, welches sich dann in mehr Säure löst. Rammelsberg (*Pogg.* 55, 79).

			Rammelsberg.
$2 Hg^2O$	416	77,84	78,41
BrO^5	118,4	22,16	
$2 Hg^2O,BrO^5$	534,4	100,00	

b. *Einfach.* — Bromsäure und bromsaures Kali fällen salpetersaures Quecksilberoxydul gelbweifs. Löwig. Man fällt salpetersaures

Quecksilberoxydul in der Kälte durch bromsaures Kali. Der weifse Niederschlag wird bei längerem Auswaschen gelblich, durch Bildung von etwas Salz a, aber durch einige Tropfen Salpetersäure wieder weifs. RAMMELSBERG. — Weifses Pulver; krystallisirt aus der Lösung in überschüssiger wässriger Bromsäure beim Abdampfen und Erkälten in weifsen Blättchen. Hält kein Wasser. — Verpufft beim Erhitzen, doch viel schwächer, als das Oxydsalz, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Wird beim Auswaschen mit Wasser gelblich, [508] und beim Behandeln mit heifsem Wasser völlig zu a. Die hierbei erhaltene Flüssigkeit, welche bromsaures Quecksilberoxydul mit überschüssiger Säure hält, liefert beim Abdampfen das Salz b in Blättchen; die Mutterlauge, weiter verdunstet, liefert, weil die überschüssige Bromsäure oxydirend wirkt, unter Entwicklung von Brom, Nadeln von bromsaurem Quecksilberoxyd. Das Salz löst sich etwas schwierig in Salpetersäure, leicht, unter Bildung von Einfach-Chlorquecksilber in Salzsäure. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.	
			Pulvrig.	Blättchen.
Hg^2O	208	63,72	63,36	62,52
BrO^5	118,4	36,28		
Hg^2O,BrO^5	326,4	100,00		

F. *Bromsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Man digerirt Quecksilberoxyd mit Bromwasser, dampft ab, und zieht das zugleich gebildete Bromquecksilber durch Weingeist aus, in welchem sich das bromsaure Quecksilberoxyd nur sehr wenig löst. LÖWIG. — 2. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxyd durch bromsaures Kali. LÖWIG. — 3. Frischgefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich unter wässriger Bromsäure leicht in ein weifses Salz, von dem sich nur wenig in der sauren Flüssigkeit löst, und beim Abdampfen erhalten wird. RAMMELSBERG. — Weifses Pulver; krystallisirt aus der kochenden wässrigen Lösung in kleinen Säulen. RAMMELSBERG. Grauweifses Pulver. LÖWIG. — Verzischt lebhaft schon bei 130 bis 140°, wobei sich das meiste als gelbrother, aus Sauerstoffgas, Brom, Halb- und Einfach-Bromquecksilber und Quecksilber bestehender Dampf verflüchtigt, während wenig Quecksilberoxyd bleibt. Wird durch Salzsäure leicht zersetzt und gelöst. Löst sich wenig in Salpetersäure und in 650 Th. kaltem, in 64 kochendem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 79).

Pulver.			RAMMELSBERG.
HgO	108	44,19	45,4
BrO^5	118,4	48,44	45,6
2HO	18	7,37	
$HgO,BrO^5 + 2Aq$	244,4	100,00	

G. *Bromquecksilber-Phosphorquecksilber.* — Phosphorwasserstoffgas, durch wässriges Einfach-Bromquecksilber geleitet, gibt einen braungelben Niederschlag, welcher unter Wasser schwarz, zu metallischem Quecksilber wird. H. ROSE.

H. *Bromquecksilber-Schwefelquecksilber.* — Hydrothiongas zeigt gegen die wässrige Lösung des Einfach-Bromquecksilbers dieselben Verhältnisse, wie gegen die des Einfach-Chlorquecksilbers. Bei überschüssigem Hydrothion fällt schwarzes Schwefelquecksilber nieder;

bei weniger eine weifse Verbindung des Schwefelquecksilbers mit Bromquecksilber. Dieselbe erhält man auch durch Digestion von frisch gefälltem schwarzen Schwefelquecksilber mit wässrigem [509] Einfach-Bromquecksilber. Nach dem Trocknen gelblichweifs. Zerfällt beim Erhitzen in Einfach-Bromquecksilber und Zinnober. Wird durch Alkalien langsamer geschwärzt, als die entsprechende Chlorverbindung. Wird selbst durch kochende Salpetersäure und kochendes Vitriolöl weder zersetzt, noch gelöst. H. Rose.

			H. Rose.
3 Hg	300	73,10	
2 S	32	7,80	7,89
Br	78,4	19,10	
2 HgS,HgBr	410,4	100,00	

Quecksilber und Chlor.

A. *Halb-Chlorquecksilber.* — *Versüfster Sublimat, versüfstes Quecksilber, salzsaures Quecksilberoxydul, Mercurius dulcis s. kalomelanicus s. loticus, Kalomel, Draco mitigatus, Aquila mitigata s. alba s. coelestis s. Mercurii, Panacea mercurialis, Manna metallorum s. coelestis s. Mercurii, Protochlorure de Mercure.* — Findet sich natürlich als Quecksilberhornerz.

Bildung. 1. Quecksilber absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur langsam das Chlorgas, und erzeugt ein graues, pulveriges Gemenge von Quecksilber und Halbchlorquecksilber; kochend in das Chlorgas gebracht, verbrennt es mit gelbrother Flamme zu Halb- und zu Einfach-Chlorquecksilber. — 2. Quecksilber, in Berührung mit salzsaurem Gas längere Zeit elektrisirt, verwandelt sich unter Abscheidung von Wasserstoffgas in Kalomel. — 3. Quecksilber mit wässrigem Anderthalb-Chloreisen geschüttelt, liefert wässriges Einfach-Chloreisen und Kalomel, schneller, wenn die Lösung freie Salzsäure hält. Schaffhäutl. — 4. Beim Zusammenbringen des Quecksilberoxyduls mit Salzsäure, oder eines Quecksilberoxydulsalzes mit einem Chlor-Alkalimetall erzeugt sich Kalomel. — 5. Beim Erhitzen eines Gemenges von Einfach-Chlorquecksilber und Quecksilber.

Darstellung. 1. Man reibt 4 Th. (1 At.) Einfach-Chlorquecksilber mit 3 Th. (1 At.) Quecksilber unter Befeuchten mit Weingeist oder Wasser bis zur Exstinction zusammen, und erhitzt das Gemenge in einem Glaskolben oder einer Retorte allmälig bis zur Sublimation. 4 : 3 ist fast genau = 135,4 : 100. Schon während der Exstinction geht ein grofser Theil des Einfach-Chlorquecksilbers in Halb-Chlorquecksilber über. Trautwein erhitzt das exstinguirte Gemenge zuerst einige Stunden gelinde, und zerreibt es dann vor der Sublimation noch einmal. — 2. Man sublimirt ein inniges Gemenge von gleichen Theilen schwefelsauren Quecksilberoxyduls und Kochsalzes. $Hg^2O,SO^3 + NaCl = NaO,SO^3 + Hg^2Cl$. Planche (*Ann. Chim.* 66, 168) exstinguirt 8 Th. Quecksilber mit 18 Th. trocknem einfach-schwefelsauren Quecksilberoxyd und 6 Th. Wasser, und erhitzt das so erhaltene schwefelsaure Quecksilberoxydul, mit gleichviel Kochsalz gemengt, bis zur Sublimation. — 3. Man exstinguirt 2 At. Quecksilber mit 1 At. Kochsalz und 1 At. Braunstein, und erhitzt mit 2 At. Vitriolöl bis zur Sublimation. $2Hg + NaCl + MnO^2 + 2SO^3 = NaO,SO^3 + MnO,SO^3 + Hg^2Cl$. 20 Th. [510] Quecksilber, 8 Kochsalz, 6 Braunstein und 11 Vitriolöl geben 16 Th. reines und 7 mit Quecksilber gemengtes Kalomel; nur im überdestillirten Wasser findet sich etwas Einfach-Chlorquecksilber. Geiger (*Berl. Jahrb.* 1819, 355). Vgl. Kastner (*Berl. Jahrb.*

1818, 210). — 4. Man reibt Quecksilber mit Kochsalz, schwefelsaurem Eisenoxyd und etwas Wasser bis zur Tödtung zusammen, und unterwirft das Gemenge der Sublimation. SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 43, 25). Auch das häufig als Abfall vorkommende basisch schwefelsaure Eisenoxyd ist hierzu anwendbar; neben dem Kalomel kann sich etwas Anderthalb-Chloreisen sublimiren. SCHAFFHÄUTL. Die Formel ist wohl: $Fe^2O^3,3SO^3 + 3NaCl + 2Hg = 3(NaO,SO^3) + 2FeCl + Hg^2Cl$.

Entweder lässt man das sich bei diesen Weisen (1 bis 4) in Dampfgestalt erhebende Kalomel als dichtes faseriges Sublimat anlegen, und pulvert dieses sorgfältig. Oder man kühlt den Dampf des Kalomels unter solchen Umständen ab, dass er sich, statt zu einem festen Kuchen, zu einem zarten Pulver verdichtet. Dieses wird nach JEWEL und O. HENRY (*J. Pharm.* 8, 545; auch *Repert.* 15, 115) dadurch bewirkt, dass man den Kalomeldampf in einen Raum treten lässt, in welchem von der entgegengesetzten Seite Wasserdampf einströmt. Nach dem neuen englischen Verfahren jedoch erhitzt man Kalomel oder die zu seiner Bildung nöthigen Ingredientien in einem $2\frac{1}{2}$ Fufs langen, 1 Fufs weiten gusseisernen Cylinder, dessen eines Ende eine zum Ein- und Ausfüllen dienende verschliefsbare Oeffnung hat, und dessen anderes in einen verengerten Hals ausgeht, welcher sich in dem obern Theil einer 4 Fufs langen und breiten und 6 Fufs hohen, aus Backstein gemauerten Kammer mündet. In dieser verdichtet sich das Kalomel als zartes Pulver. Da das Eisen der Röhre etwas Kalomel zersetzt, so wird dem zu sublimirenden Kalomel etwas Einfach-Chlorquecksilber zugefügt. CALVERT (*N. J. Pharm.* 3, 121). Eben so verfährt SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 29, 502), nur dass er sich einer irdenen Röhre zum Glühen und eines grofsen irdenen Gefäfses als Verdichtungskammer bedient. — Das auf irgend eine dieser Weisen pulverig erhaltene Kalomel wird durch Waschen mit viel warmem Wasser oder mit wenig warmem Weingeist vom öfters beigemengten Einfach-Chlorquecksilber befreit.

5. Man fällt verdünntes salpetersaures Quecksilberoxydul in der Wärme durch überschüssiges Kochsalz oder Salmiak, und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser gut aus. Dieses zuerst von SCHEELE angegebene Verfahren liefert das Kalomel als besonders feines und daher etwas wirksameres Pulver. Die an diesem *Kalomel auf nassem Wege* bisweilen beobachteten heftigeren Wirkungen könnten von beigemengtem basisch salpetersauren Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd herrühren, welches nach BUCHNER, MIALHE u. A. bisweilen darin gefunden wird. Diese Beimengung tritt aber nicht ein, wenn man die salpetersaure Quecksilberlösung vor dem Zumischen des salzsauren Salzes stark verdünnt und nöthigenfalls filtrirt, und wenn das Kochsalz oder der Salmiak in Ueberschuss angewandt und die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit erwärmt wird. — In derselben Absicht empfehlen SEFSTRÖM, GEIGER und TRAUTWEIN (*Repert.* 11, 72; 12, 155), vor dem Mischen der Quecksilberlösung etwas Salpetersäure, und CHENEVIX empfiehlt, der Kochsalzlösung etwas Salzsäure zuzusetzen. Nur darf dann weniger erwärmt werden, weil sich sonst ein Theil des Kalomels als Einfach-Chlorquecksilber wieder löst. — Das durch Kochsalz erhaltene Kalomel hält nach DUMAS Kochsalz, welches sich nicht auswaschen lässt, und wird dadurch etwas löslicher, als das sublimirte; aber MIALHE (*J. Pharm.* 22, 586) fand nur Spuren von Kochsalz, und in der Löslichkeit keinen Unterschied. — Th. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 9, 197) fällt die verdünnte Quecksilberlösung durch Salmiak, und stellt aus dem Filtrate, welches sämmtliches Oxyd der salpetersauren Lösung hält, durch kohlensaures Natron noch weifsen Principitat dar. Der durch Salmiak erhaltene [511] Niederschlag ist nach langem Waschen mit kaltem Wasser frei von Ammoniak. FLEISCHMANN (*Repert.* 79, 209). — GUIBOURT (*J. Pharm.* 15, 315) fällt die concentrirte Quecksilberlösung durch Salzsäure. [Hier ist Erhitzung zu vermeiden; auch ist eine verdünnte Lösung vorzuziehen.]

Verunreinigungen und Verfälschungen. 1. Einfach-Chlorquecksilber. Kaltes Wasser oder Weingeist längere Zeit damit geschüttelt und abfiltrirt, bräunt sich mit Hydrothion u. s. w. — 2. Basisch salpetersaures Oxydul oder Oxyd. Beim Erhitzen in einem weifsen Kolben oder Rohr bis zur Sublimation zeigen sich rothe Dämpfe. — 3. Metallisches Quecksilber. Graue Farbe; unter der Linse erkenn-

bare Quecksilberkügelchen. — 4. Schwerspathpulver und ähnliche bleiben bei der Sublimation zurück. — 5. Gummi und andere organische Stoffe. Brenzlicher Geruch in der Hitze; Löslichkeit in Wasser oder Weingeist u. s. w.

Eigenschaften. X-System des natürlichen und des durch Sublimation erhaltenen künstlichen. 4gliedrig. Das natürliche zeigt *Fig.* 25, 29, 30 u. 39 (ohne p-Flächen); das künstliche zeigt *Fig.* 38. Bei *Fig.* 38 ist p : a = 119° 50'; p : e = 112° 5'; a : q = 150° 10'; undeutlich spaltbar nach q. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 285). — Eine ganz andere Krystallform gibt SCHNEIDER (*Kastn. Arch.* 5, 71) an. Beim sublimirten Kalomel sind die quadratischen Säulen meistens zu faserigen Massen vereinigt. Spec. Gew. des künstlichen 6,9920 KARSTEN, 7,140 P. BOULLAY. Weicher als Kalkspath. Schmutzigweifs; durchscheinend, beim jedesmaligen Erwärmen in Pulvergestalt gelb. Das nach (5) durch Fällung erhaltene Kalomel ist ein weifses, schweres Pulver, mit einem Stich ins Citronengelbe. Verdampft unter der Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen. Verdampft nach FARADAY (*Pogg.* 19, 552) nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Geruch- und geschmacklos.

			ZABOADA.		Maafs.	Spec. Gew.
2Hg	200	84,96	85	Quecksilberdampf	1	6,9300
Cl	35,4	15,04	15	Chlorgas	$\frac{1}{2}$	1,2271
Hg^2Cl	235,4	100,00	100	Kalomeldampf	1	8,1571

Oder:

			PROUST.	CHENEVIX.	STROMEYER.	ZABOADA.
Hg^2O	208	88,36	86,94	88,5	88,93	89,4
Cl—O	27,4	11,64	13,06	11,5	11,07	10,6
	235,4	100,00	100,00	100,0	100,00	100,0

Zersetzungen. 1. Das Kalomel färbt sich im Lichte dunkler [durch Bildung von Hg^4Cl?]. — 2. In einem Strom von Phosphordampf erhitzt, liefert es Phosphorquecksilber und Dreifach-Chlorphosphor. H. DAVY. — 3. Sein Gemenge mit weniger Schwefel gibt beim Erhitzen Zinnober und Einfach-Chlorquecksilber; mit mehr Schwefel: Zinnober und Halb-Chlorschwefel. $Hg^2Cl + S = HgCl + HgS$; und $Hg^2Cl + 4S = 2HgS + S^2Cl$. — 4. Es färbt sich unter kalter wässriger schwefliger Säure grau, unter kochender durch Chlorverlust grauschwarz. In dem grauschwarzen Pulver lässt sich mit der Linse kein Quecksilber entdecken; erst beim Erhitzen zerfällt es in Kalomel und Quecksilber, es ist also wohl ein Subchlorür. A. VOGEL. — 5. Es tritt an viele unedle Metalle auf trocknem und auf nassem Wege das Chlor ab. Beim Kochen mit Kupfer und Wasser entsteht schnell eine [512] grüne Lösung und ein schwarzer Ueberzug des Kupfers, welcher an Salzsäure Kupferoxyd abgibt und Quecksilber zurücklässt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 107). — 6. Es wird durch salzsaures Zinnoxydul bei gewöhnlicher Temperatur in einiger Zeit, in der Siedhitze schnell zu Metall reducirt. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 78). — 7. Es zersetzt sich mit Mineralkermes oder Goldschwefel allmälig in schwarzes Schwefelquecksilber und Dreifach-Chlorantimon. Das Gemenge von Kalomel mit Mineralkermes oder *Sulphur auratum* wird in 4 Wochen grau und an der Luft feucht; die Zersetzung erfolgt unter kaltem Wasser in einigen Wochen, unter kochendem in einigen Minuten vollständig; hierbei nimmt das Wasser saures salzsaures Antimonoxyd auf; auch unter Aether und erhitztem Terpenthinöl und Lavendelöl erfolgt die Zersetzung, nicht unter Weingeist. A. VOGEL (*Schw.* 33, 291). Frisch-gefällter, noch feuchter oder lufttrockner Kermes schwärzt sich mit trocknem Kalomel in wenigen Minuten, aber bei 100° getrockneter selbst nicht beim Befeuchten, son-

dern nur bei wiederholtem Befeuchten und Erwärmen. Frisch gefällter, noch feuchter Spiefsglanzschwefel schwärzt das Kalomel schnell; lufttrockner gibt mit Kalomel ein gelbbraunes Gemenge, welches sich bei Wasserzusatz schwärzt; bei 100° getrockneter Goldschwefel wirkt selbst beim Befeuchten schwach, aufser, wenn erwärmt wird. Geiger (*Mag. Pharm.* 29, 240). — 8. Das Kalomel zerfällt beim Reiben mit Iod und Wasser in eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber und Einfach-Iodquecksilber, von welchem sich ein kleiner Theil löst. Planche u. Soubeiran (*J. Pharm.* 12, 651; auch *N. Tr.* 15, 144). $Hg^2Cl + J = HgCl + HgJ$. — 9. Durch die wässrigen Iodmetalle der Alkalien, der Bittererde, des Zinks und Eisens zersetzt sich das Kalomel in dunkelgrünes Halb-Iodquecksilber und in wässriges Chlormetall. Das erzeugte Halb-Iodquecksilber bleibt im Dunkeln lange unverändert, aber im Lichte färbt es sich unter Abscheidung von Quecksilber bald gelb, dann roth. Erhitzt man das grüne Gemeng von Kalomel und Iodkalium, so wird es gelb, dann roth, schmilzt zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, entwickelt Quecksilber und Einfach-Iodquecksilber, und lässt weifses Chlorkalium nebst dem überschüssig angewandten Iodkalium. Labouré (*J. Pharm.* 4, 329). — 10. In erhitzter Salpetersäure löst sich das Kalomel unter Stickoxydentwicklung als Einfach-Chlorquecksilber und salpetersaures Quecksilberoxyd. $3Hg^2Cl + 4NO^5 = 3HgCl + 3(HgO,NO^5) + NO^2$. Kaltes Vitriolöl wirkt, selbst in längerer Zeit, weder auflösend, noch zersetzend; siedendes löst das Kalomel auf (beim Erkalten zu einer weifsen Salzmasse gestehend), entwickelt schweflige Säure, liefert ein Sublimat von Einfach-Chlorquecksilber und lässt als Rückstand ein Gemenge von Einfach-Chlorquecksilber und schwefelsaurem Quecksilberoxyd. A. Vogel. $Hg^2Cl + 2SO^3 = HgCl + HgO,SO^3 + SO^2$. — 11. Unter wässriger Blausäure liefert das Kalomel metallisches Quecksilber und eine Flüssigkeit, welche Cyanquecksilber und Salzsäure hält. Scheele (*Opusc.* 2, 159). Ein Theil des Kalomels bleibt unzersetzt. Buchner (*Repert.* 9, 303). Der ungelöst bleibende Theil ist nicht metallisches Quecksilber, sondern ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen Kalomeldampf und etwas Gas entwickelt, und ein kohliges Pulver lässt. Soubeiran (*J. Pharm.* 15, 523). Die erzeugte Flüssigkeit hält immer Salmiak, auch wenn die angewandte Blausäure ganz frei von Ammoniak war, und gibt daher, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, filtrirt [513] und abgedampft, salpetersaures Ammoniak. Das ungelöst gebliebene schwarze Pulver zeigt unter dem Mikroskop glänzende Puncte, die aber kein metallisches Quecksilber sind. Es schmilzt in einer Glaskugel bei 130°, wird bei 150° weifser und lässt jetzt Quecksilberkügelchen wahrnehmen, welche sich beim Erhitzen sublimiren. Bei noch stärkerm Erhitzen verdampft neben dem Quecksilber Kalomel und es bleibt eine kohlige Materie. Auch bei Ueberschuss von Blausäure bleibt ein Theil des Kalomels unzersetzt. Deschamps (*J. Pharm.* 25, 22). Hiernach ist die Zersetzung durch Blausäure verwickelter, als dass sie durch die Formel: $Hg^2Cl + HCy = Hg + HgCy + HCl$ ausgedrückt werden könnte, und verdient noch weitere Untersuchung; für den Arzt ist es wichtig, zu wissen, dass das milde Kalomel durch Blausäure in das heftig wirkende Cyanquecksilber verwandelt wird.

12. Mit trocknen fixen Alkalien erhitzt, liefert das Kalomel Quecksilber, Sauerstoffgas und Chloralkalimetall. $Hg^2Cl + KO = KCl + 2Hg + O$. Durch wässrige fixe Alkalien wird es in schwarzes Quecksilberoxydul verwandelt, während sich Chloralkalimetall löst. Auch unter wässrigem Ammoniak schwärzt sich das Kalomel, aber nicht durch Verwandlung in Oxydul, sondern in Hg^2NH^2,Hg^2Cl. Kane. Die darüber stehende ammoniakalische Flüssigkeit hält etwas Quecksilber gelöst. Buchner (*Repert.* 53, 70). Kohlensaures Ammoniak färbt das Kalomel grau und löst es bald bis auf einen geringen grauen Rückstand von metallischem Quecksilber. Wittstein. — Kohlensaure Bittererde wirkt, auch bei Gegenwart von Wasser, in der Kälte

nicht ein; beim Kochen liefert sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Quecksilber eine Lösung von salzsaurer Quecksilberoxyd-Bittererde. BUCHNER (*Repert.* 3, 31; 4, 289). — [Beim Erhitzen mit Wasser und kohlensaurer Kalk- oder Bitter-Erde wird Kalomel in Quecksilber-Oxydul [und -Oxyd?] und metallisches Quecksilber verwandelt, indem sich Kohlensäuregas entwickelt und Chlorcalcium gebildet wird. Kohlensäure, Strontian und Baryt wirken auf ähnliche Weise, aber weniger kräftig. Beim Kochen mit Gypsmehl bildet sich Chlorcalcium und schwefelsaures Quecksilberoxyd, ähnlich wirkt schwefelsaures Natron. A. VOGEL jun. (*Repert. Pharm.* (3) 1, 34). W.] — 13. Durch Wasserdampf und kochendes Wasser wird das Kalomel einem kleinen Theile nach in Quecksilber oder in eine graue Verbindung von Kalomel mit überschüssigem Quecksilber und in sich lösendes Einfach-Chlorquecksilber zersetzt. — Leitet man Wasserdampf über, in einer Glasröhre befindliches Kalomelpulver, so setzt sich aus dem durch Abkühlung verdichteten Wasser sehr zartes Kalomel ab, und im Wasser zeigt sich Einfach-Chlorquecksilber. RIGHINI (*J. Chim. med.* 18, 190; auch *J. pr. Chem.* 26, 416). Hierauf beruht auch wohl die Erfahrung, dass das Kalomel bei jedesmaliger Sublimation einem kleinen Theil nach in Quecksilber und Einfach-Chlorquecksilber zerfällt, und dass daher der aufsteigende Dampf feuchtes Lackmuspapier röthet, was vom gebildeten Einfach-Chlorquecksilber herrühren möchte. Bei einem vergleichenden Versuch schien es mir, dass Kalomel bei der Sublimation in einem Strom von trockner Luft viel weniger zersetzt wird, als wenn diese mit Wasserdampf beladen ist. Das auf nassem Wege nach (5) dargestellte Kalomel röthet bei der Sublimation Lackmus schneller, als das durch Sublimation erhaltene, wohl weil es mehr hygroskopisches Wasser hält. PAGENSTECHER. — Bei längerem Kochen mit oft erneuerten grofsen Mengen von Wasser nimmt das gepulverte Kalomel immer mehr ab, und färbt sich grau, und das Wasser hält Chlor und Quecksilber. Bei dem Widersprechenden der Angaben mögen sie einzeln folgen: Man erhält graues basisch salzsaures Quecksiberoxydul, welches beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wieder weifs wird, und bei dessen Sublimation Kalomel, Quecksilber und Sauerstoffgas entsteht; im Wasser zeigt sich etwas Salzsäure. DONOVAN. — Das graue Pulver ist basisch salzsaures Quecksilberoxydul; das Wasser hält Einfach-Chlorquecksilber. GRUNER (*Berl. Jahrb.* 1820, 488). — Das wässrige Decoct liefert beim Abdampfen ein Gemisch von Kalomel und Einfach-Chlorquecksilber. A. VOGEL (*Schw.* 33, 291). — Das wässrige Decoct entwickelt beim Abdampfen etwas Salzsäure und lässt einen grüngelben krystallischen Rückstand, zur Hälfte in kaltem, [514] zur Hälfte in heifsem Wasser löslich. PESCHIER (*N. Tr.* 5, 2, 33). — 10 Th. sublimirtes oder auf nassem Wege dargestelltes Kalomel, bei Luftzutritt mit 3000 Th. Wasser auf 1000 eingekocht, und nach dem Decanthiren dasselbe nochmals mit 3000 Wasser auf 1000 eingekocht, lässt 6,3 bis 7,8 *unverändertes* Kalomel, welches bei 6maligem Auskochen fast völlig verschwindet. Das Decoct schmeckt nach Quecksilber, röthet nicht Lackmus, gibt mit Hydrothion einen schwarzen, mit Ammoniak oder salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen und mit Kali einen gelbweifsen Niederschlag. Es bedeckt Kupfer mit grünem basisch salzsauren Kupferoxyd und amalgamirt es erst bei dem Zusatz von Salzsäure. Hiernach hält das Decoct basisch salzsaures Quecksilberoxyd (oder Quecksilberoxyd-Einfach-Chlorquecksilber), durch den Luftzutritt erzeugt. GUIBOURT (*J. Pharm.* 15, 321). — Kocht man 1 Th. Kalomel wiederholt mit Wasser aus, und dampft sämmtliches Decoct auf 1 Th. ein, so wird es durch Kali gelb, durch Ammoniak weifs gefällt, hält also Einfach-Chlorquecksilber. SIMON (*Repert.* 52, 145). — Schüttelt man 100 oder 166 Th. Dampf-Kalomel mit 1667 Th. kochendem Wasser in einer gut verschlossenen Flasche 1 Stunde lang, und erhält sie bei 100°, so zeigen sich 0,16 Th. Einfach-Chlorquecksilber gelöst; bei Luftzutritt bildet sich eine gröfsere Menge. MIALHE.

14. Kochende Salzsäure zersetzt das Kalomel rasch in sich lösendes Einfach-Chlorquecksilber und zurückbleibendes Quecksilber. PROUST, BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 343). Kocht man dagegen Salzsäure-hal-

tendes Wasser bei Luftzutritt mit Kalomel, so löst sich dieses völlig, ohne Abscheidung von Quecksilber, als Einfach-Chlorquecksilber auf. GUIBOURT (*J. Chim. med.* 2, 274). Stellt man 100 Th. Kalomel mit 100 Salzsäure und 1667 Th. ausgekochtem Wasser in einer verschlossenen Flasche zusammen, so lösen sich in 24 Stunden bei 40 bis 50° 0,67 Th. Einfach-Chlorquecksilber; aber in einem offnen Gefäfse 2,32 Th. MIALHE. — 15. Bei der Sublimation von Kalomel mit Salmiak erhält man Quecksilber und eine sublimirte Verbindung von Salmiak und Einfachchlorquecksilber. PETTENKOFER (*Repert.* 3, 31). Dieselbe Zersetzung, ohne Zweifel durch die Affinität zwischen Salmiak und Einfach-Chlorquecksilber veranlasst, erfolgt beim Kochen von wässrigem Salmiak mit Kalomel. PETTENKOFER. 100 Th. Kalomel, mit 200 Th. Salmiak und mit Wasser gekocht, verlieren 19 Th.; der graue Rückstand hält Quecksilberkügelchen. PFAFF (*Schw.* 45, 100). — 100 Th. Kalomel, 5 Mal mit 100 Th. Salmiak und mit Wasser gekocht, liefern 40 Quecksilber und eine Flüssigkeit, aus welcher durch kohlensaures Alkali 60 Gr. weifser Präcipitat gefällt werden. HENNEL (*Quart. J. of Sc.* 18, 295). — Die Salmiaklösung nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Kalomel etwas Einfach-Chlorquecksilber auf. MIALHE. — Eine Lösung von 100 Th. Salmiak und 100 Kochsalz in 1667 Th. Wasser nimmt, wenn sie 24 Stunden lang bei 20 bis 25° mit 100 Th. Dampf-Kalomel in Beruhrung war, 1 Th. Einfach-Chlorquecksilber auf; dagegen 2,5 Th. bei 40 bis 50°. Dieselbe Menge Einfach-Chlorquecksilber entsteht, wenn das Kalomel statt 100 Th. nur 33 oder 17 Th. beträgt, also hängt die Menge des sich bildenden Einfach-Chlorquecksilbers nicht von der des Kalomels, sondern von der der Salmiak-Kochsalz-Lösung ab. Auch hat die Concentration dieser Lösung Einfluss: 100 Salmiak mit 100 Kochsalz, in 833 Th. Wasser gelöst, nehmen in 24 Stunden bei 40 bis 50° von 100 Th. Kalomel 4 Th. Einfach-Chlorquecksilber auf; beträgt die Wassermenge 1667, so lösen sich unter denselben Umständen 3,3 Th. Einfach-Chlorquecksilber; bei 3333 Th. Wasser 2 Th. und bei 6666 Th. Wasser blofs 1,5 Th. Einfach-Chlorquecksilber. Auch hat der Luftzutritt Einfluss auf die reichlichere Bildung von Einfach-Chlorquecksilber. Wenn [515] sich unter obigen Umständen 50 Th. Kalomel mit 100 Salmiak, 100 Kochsalz und 1637 Th. ausgekochtem Wasser in einem offnen Gefäfs befinden, so lösen sich 1,8 Th. Einfach-Chlorquecksilber, aber in einer verschlossenen Flasche blofs 0,5 Th. Hiernach entstehen über $^2/_3$ des Einfach-Chlorquecksilbers durch den Sauerstoff der Luft, und $^1/_3$ durch die Zersetzung des Kalomels. Auch liefert das auf nassem Wege bereitete Kalomel etwas mehr Einfach-Chlorquecksilber, als das Dampfkalomel, womit seine gröfsere Wirksamkeit zusammenhängt. MIALHE (*J. Pharm.* 26, 108, und *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 169). — Salmiaklösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Kalomel; das gebildete Einfach-Chlorquecksilber lässt sich durch Schütteln mit Aether ausziehen. Ein Gemenge von 3 Th. Kalomel mit 20 Salmiak und 20 Zucker, in einem Papier 8 Tage lang an einem feuchten Orte aufbewahrt, dann mit kaltem Wasser behandelt, liefert ein Filtrat, welches beim Schütteln dem Aether Einfach-Chlorquecksilber mittheilt. LAROCQUE (*N. J. Pharm.* 4, 9). — Filtrirt man einige Mal die kalte Lösung von 1 Th. Salmiak in 1024 Th. Wasser durch 96 Th. fein gepulvertes Kalomel, so nimmt sie keine Spur Quecksilber auf. TH. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 9, 197). — Nach LEPAGE (*J. Chim. med.* 18, 606) soll Salmiaklösung sogar bei 38 bis 60° in 48 Stunden kein Quecksilber aus dem Kalomel aufnehmen. — Nach SIMON (*Repert.* 52, 145) dagegen wird Kalomel beim Zusammenreiben mit Salmiak und wenig Wasser unter Entwicklung von Ammoniakgeruch rasch grau, und theilt dem Wasser Einfach-Chlorquecksilber mit. — Chlorkalium, Chlornatrium und einige andre Chlormetalle wirken dem Salmiak ähnlich, aber schwächer, PETTENKOFER, HENNEL. Bei der Sublimation mit Kochsalz wird das Kalomel nicht zersetzt. PETTENKOFER. Erst nach 10maligem Kochen von 1 Th. Kalomel jedes Mal mit 1 Th. Kochsalz und mit Wasser ist die Zersetzung des Kalomels vollständig. HENNEL. — Kochender wässriger salzsaurer Baryt und salzsaurer Kalk lösen nach PETTENKOFER höchstens eine Spur Sublimat auf, schwefelsaures Kali, Salpeter und Weinstein gar nichts. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei der des menschlichen Körpers nehmen wässriges Chlorkalium und Chlornatrium aus Kalomel etwas

Einfach-Chlorquecksilber auf. Bringt man bei 40 bis 50° einige Stunden lang 25 Th. Dampfkalomel mit der Lösung von 100 Th. der folgenden Chlormetalle in 833 Th. Wasser zusammen, so entstehen bei Anwendung von Salmiak 0,75, von Chlorkalium 0,25, und von Chlornatrium oder von Chlorbaryum 0,33 Th. Einfach-Chlorquecksilber. MIALHE. — 50 Th. Kalomel mit 100 Th. Chlornatrium oder Chlorkalium und 2083 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Schütteln hingestellt, liefern erst nach 7 Tagen ein Filtrat, welches sich mit Hydrothion bräunt; da es aber an Aether kein Einfach-Chlorquecksilber abtritt, so scheint es nicht dieses, sondern Kalomel gelöst zu enthalten. Unter denselben Umständen erhält man mit Chlorbaryum, Chlorcalcium oder Chlormagnium ein Filtrat, welches sich nicht einmal mit Hydrothion bräunt. Aber beim Kochen aller dieser Chlormetalle löst sich, unter Abscheidung von Quecksilber, Einfach-Chlorquecksilber, durch Schütteln mit Aether ausziehbar. Hält jedoch das Chlorkalium oder Chlornatrium eine Spur von Iodmetall beigemischt, so färbt sich das Kalomel schon in der Kälte grau, und das wässrige Filtrat tritt an Aether Einfach-Chlorquecksilber nebst Einfach-Iodquecksilber ab. LAROCQUE. — Nach WITTSTEIN löst sich das Kalomel gröfstentheils in schwefelsaurem Ammoniak, sehr wenig in salpetersaurem und bernsteinsaurem. — Aether zieht aus Kalomel kein Einfach-Chlorquecksilber aus. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 64, 103).

Das Kalomel geht Verbindungen ein mit trockner Schwefelsäure, mit Chlorschwefel und mit Ammoniak.

B. *Einfach-Chlor-Quecksilber.* — *Aetzender Quecksilbersublimat, Aetzsublimat, Sublimat, salzsaures Quecksilberoxyd, Mercurius sublimatus corrosivus, Deutochlorure de Mercure, Sublimé corrosif.*

[516] *Bildung.* 1. Beim Verbrennen des Quecksilbers im Chlorgase. — 2. Beim Zersetzen eines Quecksilberoxydsalzes durch verschiedene Chlormetalle. — 3. Beim Erhitzen von Quecksilberoxyd mit einigen wässrigen Chlormetallen. — Quecksilberoxyd mit salzsaurer Bittererde gekocht, löst sich unter Fällung der Bittererde. BERZELIUS (*Jahresber.* 21, 142). — Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung des salzsauren Kalkes wirkt das Quecksilberoxyd nicht ein; aber in einer concentrirten löst es sich unter Abscheidung weifser Flocken von Kalkhydrat; nach dem Einkochen zugesetztes Wasser löst jedoch wieder salzsauren Kalk auf, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, mit wenig Einfach-Chlorquecksilber verbunden, und mit etwas kohlensaurem Kalk gemengt. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 27, 373). — Auch in warmer Kochsalz-Lösung löst sich Quecksilberoxyd, nach MIALHE (s. u.) und nach DRANTY (*J. Chim. med.* 12, 651) als Einfach-Chlorquecksilber, und die Flüssigkeit wird durch freies Natron alkalisch. — 4. Bei der Zersetzung des Quecksilberoxyduls, der Oxydulsalze und des Halb-Iodquecksilbers, -Bromquecksilbers oder -Chlorquecksilbers durch wässrige Chlormetalle. — 100 Th. der folgenden Quecksilberverbindungen mit 100 Kochsalz und 1667 Wasser 24 Stunden entweder bei 10 bis 20° oder bei 40 bis 50° zusammengestellt, liefern folgende Mengen von Einfach-Chlorquecksilber in der Lösung: Quecksilberoxydul bei 15° 1,8 Th., bei 40° 3,2 Th. Einfach-Chlorquecksilber. — (Quecksilberoxyd bei 15° 7,8 Th., bei 40° 25,7 Th.) — Halb-Iodquecksilber bei 15°, so wie bei 40°, 0,8 Th. — Halb-Bromquecksilber bei 15° 1 Th., bei 40° 2,5 Th. (Bei abgehaltener Luft löst sich, wenigstens anfangs, Einfach-Bromquecksilber auf; bei Luftzutritt besteht die Hauptmasse des Gelösten aus Einfach-Chlorquecksilber.) — Schwefelsaures Quecksilberoxydul bei 15° 0,7 Th., bei 40° 2,2 Th. — Salpetersaures Quecksilberoxydul bei 15° 1,2 Th., bei 40° 2,3 Th. — Weinsaures Quecksilberoxydul bei 15° 1,3 Th., bei 40° 1,8 Th. — Essigsaures Quecksilberoxydul bei 15° 0,7 Th., bei 40° 1,3 Th. — *Mercurius solubilis* bei 15° 2,3 Th., bei 40° 3,7 Th. MIALHE (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 176). — Auch beim Zusammenstellen von Quecksilber mit Wasser, welches Salmiak, Chlorkalium oder Chlornatrium gelöst enthält, bei Luftzutritt, löst sich etwas Einfach-Chlorquecksilber auf, um so mehr, je feiner das Quecksilber vertheilt ist, und je mehr Chlormetall gelöst ist. So geben 100 Th. laufendes Quecksilber mit 100 Kochsalz, 100 Salmiak und 1667 Wasser in 24 Stunden bei 15° 0,7 Th. Einfach-Chlorquecksilber; ist das Quecksilber exstinguirt, so entstehen bei 40° 1,2 Th. Hieraus erklärt sich die Wirkung des metallischen

Quecksilbers auf den menschlichen Körper. [?] MIALHE (*J. Pharm.* 27, 630 und *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 183).

Darstellung. 1. Gleiche Theile trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd und abgeknistertes Kochsalz werden sublimirt. *Schema 51.* KUNKEL. — 2. Oder: Gleiche Theile salpetersaures Quecksilberoxyd, abgeknistertes Kochsalz und calcinirter Eisenvitriol. — 3. Oder: 3 Th. Quecksilber, mit 2 Kochsalz, 2 Salpeter und 4 calcinirtem Eisenvitriol exstinguirt. $Hg + NaCl + KO,NO^5 + Fe^2O^3,2SO^3 = HgCl + NaO,SO^3 + KO,SO^3 + NO^4 + Fe^2O^3$. Bei diesem alten holländischen Verfahren wird die freiwerdende Untersalpetersäure in Wasser-haltenden Vorlagen verdichtet, um dann als sogenanntes *Sublimatwasser* zur Bereitung des Quecksilberoxyds zu dienen. — 4. Oder: 10 Th. Quecksilber, 8 Kochsalz, 6 Braunstein, 11 Vitriolöl und 3 Wasser. So erhält man 12,25 Th. Sublimat. GEIGER (*Berl. Jahrb.* 1820, 346). $Hg + NaCl + MnO^2 + 2SO^3 = HgCl + NaO,SO^3 + MnO,SO^3$. Schon FOURCROY schlug dies Verfahren vor. — 5. Man erhitzt salpetersaures Quecksilberoxydul [517] mit Salzsäure bis zur Wiederauflösung des gefällten Kalomels und erkältet zum Krystallisiren. $Hg^2O,NO^5 + 2HCl = 2HgCl + 2HO + NO^4$. — 6. Die Auflösung des Quecksilberoxyds in kochender verdünnter Salzsäure wird zum Krystallisiren wiederholt abgedampft und erkältet.

Eigenschaften. X-System 2- und 2-gliedrig; *Fig.* 70; spaltbar nach p, u und u¹; u¹ : u = 93° 44′; u¹ : t = 133° 8′. BROOKE. — Das sublimirte Einfach-Chlorquecksilber zeigt die Gestalt von *Fig.* 65; aber mit m-Flächen (zwischen u¹ und u), ferner mit Flächen zwischen i und t; endlich mit Flächen zwischen u und m. u¹ : u = 93° 52′, u¹ : t = 133° 4′; i : i¹ = 142° 45′ [144°?]; i : t = 108°; Fläche zwischen i und t : Fläche zwischen i¹ und t nach hinten = 111° 38⅔′; Fläche zwischen i und t : t = 124° 10⅔′. Die aus der weingeistigen Lösung durch langsames Verdunsten erhaltenen Krystalle zeigen *Fig.* 71; doch ist die Säule so verkürzt, dass sich die obere und die untere y-Fläche, welche vorherrschend sind, berühren. Hierbei ist u¹ : u = 86° 12′ (also u : u¹ nach hinten = 93° 48′); u : t = 133° 6′; y oben : y unten = 71° 55′; t : y = 90°; a¹ : a nach hinten = 57° 36′; a : t = 118° 48′. MITSCHERLICH (*Pogg.* 28, 118). Die beim Abdampfen der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle sind platte, 4seitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen. Die im Handel vorkommenden, durch Sublimation erhaltenen durchscheinenden Kuchen zeigen grobkörnigen Bruch. — Spec. Gew. 5,4032 KARSTEN, 5,420 P. BOULLAY. Weifs, durchscheinend bis durchsichtig. Schmilzt in der Hitze, kocht und verdampft dann etwas leichter, als Kalomel. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, FARADAY. — [Nach RIEGEL verdunstet er bei gewöhnlicher Temperatur weder in fester Form, noch in concentrirten Lösungen. (*Arch. Pharm.* (2) 61, 294). W.] — Seine wässrige Lösung röthet Lackmus. V. BONSDORFF. Schmeckt scharf metallisch; sehr giftig.

				Maafs.	Spec. Gew.
Hg	100	73,86	Quecksilberdampf	1	6,9300
Cl	35,4	26,14	Chlorgas	1	2,4543
HgCl	135,4	100,00	Sublimatdampf	1	9,3843

Oder:			BRAAMC. u. SIQUEIRA.	PROUST.	ZABOADA.	STROMEYER.	VAL. ROSE.	CHENEVIX.
HgO	108	79,76	80,3	80,435	80,5	80,58	81,5	82
Cl—O	27,4	20,24	18,6	19,565	19,5	19,42	18,5	18
	135,4	100,00	98,9	100,000	100,0	100,00	100,0	100

Zersetzungen. 1. Seine wässrige Lösung setzt im Sonnenlichte etwas Kalomel ab, und lässt Sauerstoffgas und Salzsäure frei werden. BOULLAY (*A. Gehl.* 2, 92), J. DAVY. So wie der Lösung Salzsäure oder Salmiak beigefügt

ist, so verhindert deren Affinität zum Einfach-Chlorquecksilber dessen Zersetzung; auch verändert es sich nicht, als Pulver dem Sonnenlichte dargeboten, J. DAVY. — 2. Phosphordampf, über erhitztes Chlorquecksilber geleitet, liefert Dreifach-Chlorphosphor und Quecksilber. H. DAVY. Phosphor mit der wässrigen Lösung erwärmt, bildet Phosphorquecksilber, Phosphorsäure und Salzsäure. BOULLAY. Aus der Lösung in Aether fällt Phosphor Kalomel, kein metallisches Quecksilber. FENGLER (*Repert.* 9, 259). — 3. Unterphosphorige Säure fällt aus der überschüssigen wässrigen Lösung des Sublimats Kalomel, aus der nicht überschüssigen metallisches Quecksilber. H. ROSE (*Pogg.* 9, 375). — 4. Phosphorwasserstoffgas, über das schwach erhitzte Einfach-Chlorquecksilber geleitet, gibt, unter heftiger Entwicklung von Salzsäure-Gas, ein [518] pomeranzengelbes Sublimat von Phosphorquecksilber, welches bei raschem Erhitzen in seine Bestandtheile zerfällt. H. ROSE. Aus der wässrigen Lösung fällt Phosphorwasserstoffgas gelbes Chlorquecksilber-Phosphorquecksilber. H. ROSE. — 5. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Chlorschwefel und Schwefelquecksilber. Hierbei kann eine heftige Explosion erfolgen. PROUST (*Gilb.* 25, 175). — 6. Schweflige Säure fällt aus der wässrigen Lösung, besonders in der Wärme, Kalomel und metallisches Quecksilber. Das Gemisch trübt sich in der Kälte erst in 24 Stunden, beim Erhitzen setzt es sogleich Kalomel ab, aber nur bei großem Ueberschuss von oft erneuerter schwefliger Säure und wiederholtem Kochen wird alles Quecksilber als Kalomel gefällt. Das Gemisch aus schwefliger Säure und Sublimatlösung ist durch überschüssige Alkalien nicht fällbar. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 273). Schwefligsaures Ammoniak ist auf die Sublimatlösung [in der Kälte?] ohne Wirkung, H. ROSE (*Pogg.* 33, 240); beim Kochen fällt es rasch glänzende Blättchen von Kalomel, welche bei längerem Erhitzen mit überschüssigem schwefligsauren Ammoniak grau, dann zu schwarzem metallischen Quecksilber werden; dieses vereinigt sich beim Erwärmen mit Salzsäure zu Kugeln. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 81). — 7. Ueberschüssiges Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung schwarzes Einfach-Schwefelquecksilber; weniger Hydrothion gibt einen gelben, bald weifs werdenden Niederschlag, Verbindung von Einfach-Chlorquecksilber mit Einfach-Schwefelquecksilber. H. ROSE. Entsprechend wirken Hydrothionalkalien.

8. Viele Metalle, wie Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Nickel und Kupfer, entziehen auf trocknem Wege dem Einfach-Chlorquecksilber die Hälfte des Chlors, oder alles, und scheiden Kalomel oder Quecksilber ab, welches oft mit dem Ueberschusse des andern Metalls ein Amalgam bildet. — Arsen liefert Dreifach-Chlorarsen und ein braunes Sublimat, s. *Chlor- und Arsenquecksilber.* CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 549). — 3 Th. Antimon, mit 1 Th. Sublimat gut gemengt, und in einem Glase zusammengestampft, werden in 1/2 Stunde heifs und flüssig, OLAUS BORRICHIUS; sie geben beim Erhitzen Dreifach-Chlorantimon und Quecksilber, wovon leicht ein Theil in feinen Kügelchen mit der Spiefsglanzbutter übergeht. Etwa beigemengtes Arsen geht in Verbindung mit Kalomel als braunes Pulver über, welches sich aus der flüssig erhaltenen Spiefsglanzbutter allmälig zu Boden setzt. CAPITAINE. — Zinn erzeugt mit Sublimat Zweifach-Chlorzinn und einen grauen Rückstand, welcher, aufser Einfach-Chlorzinn, Kalomel hält. CAPITAINE. — Silber entzieht blofs die Hälfte des Chlors, so dass sich Kalomel sublimirt und Chlorsilber bleibt. — Auch auf nassem Wege reduciren viele Metalle das Quecksilber. — Aus der wässrigen Sublimatlösung schlagen Zink, Kadmium, Arsen und Nickel das Quecksilber schnell und vollständig nieder, Eisen langsamer, Wismuth, Blei und Kupfer noch langsamer, und Antimon gar nicht; durch die meisten Metalle wird neben dem Quecksilber Kalomel gefällt, aber durch Zink, welches sich ganz verquickt, durch Kadmium, welches schöne Nadeln von Amalgam bildet, und durch

Eisen wird blofs Quecksilber niedergeschlagen. FISCHER (*Pogg.* 9, 258). — Das Kupfer fällt aus, mit Aetzsublimat gesättigtem, Wasser ein Gemenge von Kalomel und Kupferoxyd [?], und bedeckt sich mit einer fest anhängenden schwarzen Schicht; concentrirte Salzsäure gibt damit eine grüne Lösung, in welcher etwas Kalomel schwimmt, und auf dem Kupfer bleibt reines Quecksilber; ist die Sublimatlösung mit Salzsäure gemischt, so setzt sich neben Quecksilber nur wenig Kupferoxyd auf das Kupfer ab, so dass es beim Reiben sogleich verquickt erscheint. Die weingeistige und ätherische [519] Lösung des Sublimats verhält sich der wässrigen ähnlich. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 107). — Auch CAUCAL (*J. Chim. med.* 5, 358) erhielt mit der wässrigen Lösung neben Quecksilber Flocken von Kalomel. [Bei längerer Einwirkung geht das Einfach-Chlorkupfer in Halb-Chlorkupfer über.] — In einer mit Salzsäure versetzten Lösung von 1 Th. Sublimat in 1000 Th. Wasser bedeckt sich das Kupfer sogleich mit weifser Metallhaut; bei 50000 Wasser, ohne Salzsäurezusatz, wirkt das Kupfer in der Kälte nicht ein, färbt sich beim Kochen goldgelb, und beim Kochen unter Salzsäurezusatz grau, durch, unter dem Mikroskop zu erkennende, Quecksilberkügelchen. Um diese mit dem blofsen Auge wahrnehmen zu können, darf die Wassermenge blofs 12000 bis 15000 betragen. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 249). — Silber fällt aus der Lösung Kalomel, unter Bildung von Chlorsilber. A. VOGEL. Das Chlorsilber ist jedoch nicht das weifse, sondern das schwarze, silberreichere. WETZLAR (*Schw.* 52, 475). — 9. Arsenwasserstoffgas, durch Aetzsublimatlösung geleitet, fällt einen braungelben Körper ($Hg^3As, 3HgCl$). H. ROSE. — 10. Viele Schwefelmetalle, mit der wässrigen Lösung gekocht, schlagen, indem sie sich in Chlormetall verwandeln, dasselbe Chlor- und Schwefel-Quecksilber nieder, wie ungenügendes Hydrothion. So verhalten sich frisch gefälltes Einfach-Schwefel-Zink, -Kadmium, -Zinn, -Blei, -Eisen und -Kupfer [$2ZnS + 3HgCl = 2ZnCl + 2HgS,HgCl$]; auch mit dem Spiefsglanzschwefel verhält es sich so. $2SbS^5 + 15HgCl = 2SbCl^5 + 5(2HgS,HgCl)$. Die auf trocknem Wege dargestellten und die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle wirken äusserst langsam auf wässrigen Sublimat; Zinkblende und Grauspiefsglanzerz nicht merklich. PAGENSTECHER (*Repert.* 62, 25; 73, 1). — Die Zersetzung des Einfach-Chlorquecksilbers mit Schwefelarsen auf trocknem Wege s. bei *Chlor-Schwefelquecksilber*.

11. Kleine Mengen von salzsaurem Zinnoxydul fällen aus der Sublimatlösung Kalomel, gröfsere scheiden Quecksilber als schwarzes Pulver aus. Zugleich entstehen weifse Flocken von Zinnoxyd [durch Luftzutritt]. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 79). Auch aus der weingeistigen Lösung fällt salzsaures Zinnoxydul Kalomel. WINCKLER (*Repert.* 35, 123). Die Lösung von 1 Th. Einfach-Chlorquecksilber in 500 Wasser färbt sich mit salzsaurem Zinnoxydul schwarzgrau, die in 10000 oder 20000 Th. Wasser färbt sich grau und gibt in 24 Stunden einen Niederschlag. BOSTOCK (*Edinb. med. and surg. J.* 1825, Jan. 1). Selbst bei 40000 Th. Wasser erfolgt noch graue Färbung. GEIGER (*Mag. Pharm.* 11, 21). — In Salzsäure gelöstes Halb-Chlorkupfer fällt nach PROUST Kalomel; ich erhielt blofs einen Niederschlag von Halb-Chlorkupfer, leicht in Salzsäure löslich; auch arsenige Säure fällt kein Kalomel.

12. Beim Erhitzen des trocknen Einfach-Chlorquecksilbers mit ätzenden (oder kohlensauren) fixen Alkalien erhält man Sauerstoffgas (und Kohlensäure), sublimirtes Quecksilber und Chloralkalimetall. — Die wässrige Lösung gibt mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag von Chlor- und Amid-Quecksilber, mit fixen Alkalien, auch den erdigen, wenn sie im Ueberschuss einwirken, einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, und wenn ihre Menge ungenügend ist, einen rothbraunen von Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. — Völlig gesättigtes zweifach-kohlensaures Kali oder Natron gibt mit der Sublimatlösung einen weifsen Niederschlag, welcher in einigen Minuten röthlich, dann tief purpurroth wird, SCHINDLER, und rothes Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber ist. WINCKLER (*Repert.* 36, 250). — Auch Bittererde fällt Oxyd, GEIGER (*Mag. Pharm.* 17, 65);

hält jedoch die Lösung ein überschüssiges Chloralkalimetall, so wird sie nicht mehr durch Bittererde gefällt. [520] Mialhe (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 178). Ueberschüssige kohlensaure Bittererde fällt die Lösung rothgelb. Geiger. — [Reine oder kohlensaure Bittererde im Ueberschusse zugesetzt, geben einen rothbraunen Niederschlag; die Flüssigkeit hält nur noch Spuren von Quecksilber. List.] — Die Gegenwart verschiedener organischer Stoffe in der Sublimatlösung erschwert die Fällung und ändert die Farbe des Niederschlags. Bei Gegenwart von concentrirter Essigsäure wird die Sublimatlösung durch überschüssiges Kali nur langsam weifs getrübt, und behält Quecksilber gelöst. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 29, 277). — In einer Sublimatlösung, welche viel Zucker oder arabisch Gummi hält, erzeugt Kalkwasser keinen Niederschlag. A. Vogel (*N. Tr.* 3, 2, 559), Steeler (*Repert.* 3, 105); oder erst nach längerer Zeit einen gelblichen, der sich allmälig schwärzt, Flashof (*N. Tr.* 4, 2, 453), Buchner (*Repert.* 3, 106).

13. Viele organische Verbindungen schlagen aus der wässrigen Lösung, besonders bei Einwirkung des Lichtes oder der Wärme, entweder metallisches Quecksilber, oder Kalomel nieder. — Ameisensaures Kali fällt bei 50 bis 80° Kalomel, bei anhaltendem Kochen Quecksilber. v. Bonsdorff (*Pogg.* 33, 80). Ameisensaures Natron fällt beim [kürzern?] Kochen höchst fein vertheiltes Kalomel, kein Metall. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 3, 142), Winckler (*Jahrb. d. Pharm.* 6, 250). — Einfach-weinsaures Kali und Brechweinstein fällen auch im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur Kalomel, beim Erwärmen jedoch mehr. Brandes (*Ann. Pharm.* 11, 88). — Die Lösung des Sublimats in wässrigem Weingeist (nicht die in absolutem Weingeist oder in Aether) setzt im Sonnenlichte Kalomel ab. Unter Terpenthinöl bleibt der Sublimat im Lichte unverändert. J. Davy (*Phil. Trans.* 1822, 357; auch *N. Tr.* 10, 1, 188). Schon Boullay (*A. Gehl.* 2, 101) erhielt Kalomel mit wässrigem Weingeist. — Die Lösung des Sublimats in, von ätherischen Pflanzen abdestillirten Wässern setzt im Lichte Kalomel ab. Boullay. Zucker fällt beim Kochen aus der Sublimatlösung Kalomel. A. Vogel. — Die wässrige Lösung von 1 Th. Sublimat in 160 Th. Mucilago Gummi arabici trübt sich in einigen Stunden, und gibt in 6 Tagen wenig grauen Bodensatz, der sich mit Ammoniak schwärzt; eben so verhält sich der Sublimat mit dem Eibischabsud. 1 Th. Sublimat, in 160 Th. Sassaparilldecoct gelöst, gibt sogleich eine starke braune Trübung und nach 24 Stunden ist der meiste Sublimat gefällt. Der Niederschlag schwärzt sich mit Ammoniak. Aehnlich verhält sich der Sublimat mit einer Lösung von *Succus Liquiritiae* oder von *Extractum Trifolii fibrini*, nur bleibt viel mehr Sublimat gelöst. — Glüht man gelinde ein Gemenge von Sublimat mit feuchter Kohle, oder mit Kohle und Citronenöl, oder mit Citronenöl für sich, oder mit Zucker, oder mit Brod, so erhält man unter Salzsäureentwicklung metallisches Quecksilber. Trockne Kohle reducirt das Quecksilber nicht, auch wenn man Wasserstoffgas darüber leitet. Nevins (*Phil. Mag. J.* 13, 431).

14. Erhitztes Vitriolöl zersetzt nur einen geringen Theil des Einfach-Chlorquecksilbers in schwefelsaures Quecksilberoxyd, während der gröfsere unzersetzt verdampft. A. Vogel (*Schw.* 32, 62), Mohr (*Ann. Pharm.* 31, 183). Nach J. Davy erfolgt gar keine Zersetzung.

Das Einfach-Chlorquecksilber löst sich in 18,5 Th. Wasser von 14°, J. Davy, in 2 bis 3 kochendem zu einer wasserhellen Flüssigkeit. — Es löst sich in 630 Th. Vitriolöl und in mehr als 500 Th. heifser Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. J. Davy. — Es geht Verbindungen ein mit Salzsäure, Quecksilberoxyd, Phosphorquecksilber, Schwefelquecksilber, schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Iodquecksilber, Amidquecksilber und Ammoniak, ferner mit vielen basischen Chlormetallen zu [521] Chlorsalzen, den *Chlorohydrargyraten* v. Bonsdorffs, in welchem es die Rolle einer Säure übernimmt, und wobei es seine lackmusröthende Eigenschaft verliert. — Es löst sich in 3 Th. Weingeist, in 4 Aether, und auch reichlich in flüchtigen Oelen.

C. *Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber*. — 1. Man kocht Quecksilberoxyd mit Sublimatlösung. DONOVAN, GROUVELLE. — Man kocht 1 Th. fein gepulvertes Oxyd mit der Lösung von 1 Th. Sublimat, bis nach ungefähr 1/2 Stunde das Oxyd schwarz geworden ist; beim Erkalten schiefst noch etwas von dieser Verbindung an. So nehmen 540 Th. (5 At.) Quecksilberoxyd 272,16 Th. (2 At., 2 . 135,4 = 270,8) Einfach-Chlorquecksilber auf, und bilden 812,16 Th. Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. Kocht man 1 Th. Quecksilberoxyd mit 4 Th. in Wasser gelösten Sublimat, so schäumt die Flüssigkeit stark, und das Oxyd verändert selbst in 2 Stunden wenig seine Farbe. KÜHN (*Schw*. 61, 242). — Man kocht 324 Th. (3 At.) durch Fällung mit Kali erhaltenes Oxyd mit der Lösung von 136 Th. (1 At.) Sublimat. Hierbei tritt fast aller Sublimat ans Oxyd, so dass sich aus der übrigen Flüssigkeit nur noch 3 Th. Oxyd fällen lassen. Um aus der gebildeten krystallischen Verbindung das etwa noch vorhandene freie Oxyd zu entfernen, kocht man sie mit einem Gemisch von 50 Th. Salzsäure und viel Wasser aus. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 7, 130). — 2. Man erwärmt gelinde ein Gemenge von 4 [?] At. Quecksilberoxyd und 1 At. Einfach-Chlorquecksilber, oder setzt es so lange der Luft bei gewöhnlicher Temperatur aus, bis es in eine dunkelbraune krystallische Verbindung übergegangen ist. THAULOW (*J. pr. Chem*. 31, 370). — 3. Man fällt Sublimatlösung durch eine unzureichende Menge von fixem Alkali und kocht einige Zeit das gefällte Oxyd mit der übrigen Sublimatlösung. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys*. 17, 42). — 4. Man fällt die Sublimatlöung in der Kälte durch einfach- oder doppelt-kohlensaures Kali oder Natron. SOUBEIRAN (*J. Pharm*. 16, 662). Wendet man überschüssiges kohlensaures Alkali an, so ist der Niederschlag ein rothes Pulver, und die Flüssigkeit hält nur noch Spuren von Quecksilber; bei unzureichendem kohlensauren Alkali entsteht zuerst dasselbe rothe Pulver, hierauf setzen sich kleine braune Krystalle, ganz von derselben Zusammensetzung, ab. Wird die Sublimatlösung zuvor mit Kochsalz gemischt, so dass die sich schwerer zersetzende Verbindung des Chlorquecksilbers mit Chlornatrium entsteht, so erhält man nach vorausgegangener weifser Trübung die Verbindung allmälig blofs in braunen Krystallen. Man kann zwar die Bildung dieser Krystalle durch Erhitzen beschleunigen, sofern dieses die Kohlensäure aus dem zweifach-kohlensauren Alkali austreibt, und dadurch dessen zersetzende Wirkung auf das Chlorquecksilber vermehrt; aber, so wie man über 40° erhitzt, mengen sich dem Niederschlage veränderliche Mengen von freiem Quecksilberoxyd bei, und er erscheint mehr roth und glimmerartig. SOUBEIRAN. — 5. Man kocht Sublimatlösung mit kohlensaurem Kalk. PHILLIPS. Auch bei grofsem Ueberschuss des kohlensauren Kalks bleibt ein Theil des Einfach-Chlorquecksilbers, in Verbindung mit Chlorcalcium, unzersetzt in der Lösung. Stücke von Doppelspath erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur in Sublimatlösung erst in Monaten einige, fest anhängende Krystalle; gepulverter Marmor wirkt schneller und liefert deutliche Krystalle. PHILLIPS. — 6. Man leitet Chlorgas durch in erhitztem Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd. 100 Th. Quecksilberoxyd geben hierbei 58 Th. violettbraunes Krystallpulver. Im Wasser findet sich Einfach-Chlorquecksilber und chlorsaures Quecksilberoxyd gelöst. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. — Man kann auch Chlorhydrat [522] in der Kälte mit Quecksilberoxyd mengen, welches sich unter Entwicklung unterchloriger Säure in schwarze glänzende Flitter verwandelt. H. THAULOW (*J. pr. Chem*. 31, 370). — Chlorgas, über gelind erwärmtes Quecksilberoxyd geleitet, liefert die Verbindung unter Sauerstoffgasentwicklung und Sublimation von etwas Einfach-Chlorquecksilber. GM. — 7. Man fällt Sublimatlösung durch wässrigen Chlorkalk. — 8. Quecksilber verwandelt sich sowohl in gasförmiger, als in wässriger unterchloriger Säure, ohne Gasentwicklung in ein Oxychloret. BALARD. Wohl in ein Gemenge der hier betrachteten Verbindung mit freiem Chlorquecksilber: 6Hg + 3ClO = HgCl,3HgO + 2HgCl. — Auch sublimirt sich diese Verbindung beim Kochen einer Auflösung

des Quecksilberoxyds in Salzsäure-haltender Salpetersäure. PAISSÉ (*A. Gehl.* 5, 654).

Braunschwarze glänzende, etwas durchsichtige kleine Krystalle, nach PHILLIPS mit rhombischen Flächen; oder rothbraunes Pulver.

			SOUBEIRAN.	PHILLIPS.	THAULOW.
4 Hg	400	87,07	87,50	86,58	88,79
Cl	35,4	7,71	7,12	6,85	7,68
3 O	24	5,22	. .	. .	. 3,53
HgCl,3HgO	459,4	100,00			100,00

Nach KÜHN ist die Verbindung: 2HgCl,5HgO; nach THAULOW: HgCl,4HgO; nach GROUVELLE: HgCl,5HgO; und nach PHILLIPS: 2HgO,HCl. WINCKLER erhielt durch Fällen des Aetzsublimats mit zweifach-kohlensaurem Natron einen Niederschlag, welcher 72,58 Proc. Oxyd auf 24,94 Proc. Chlorquecksilber hielt.

[Nach ROUCHER (*N. Ann. Chim. Phys.* 27, 353; Ausz. L. u. K. *Jahresber.* 1849, 283) ist die Zusammensetzung des aus der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sublimat entstehenden Körpers verschieden, je nachdem man dabei die rothe oder gelbe Modification des Oxyds anwendet und aufserdem noch der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels. In der Hitze entstehen immer dieselben Producte, in welcher Modification das Oxyd und in welchem Lösungsmittel (Wasser oder Weingeist) das Sublimat angewendet werden mag, nämlich schwarzes unlösliches HgCl,2HgO, welches rothes Oxyd enthält, und weifses etwas lösliches 2HgCl,HgO. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das gelbe Oxyd immer gelbes HgCl,3HgO. Das rothe Oxyd bildet bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger wässriger oder weingeistiger Sublimatlösung schwarzes HgCl,2HgO; ist das Oxyd in Ueberschuss vorhanden, so zeigt sich nur bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel eine lebhaftere Einwirkung und Bildung von HgCl,6HgO + HO. Verfährt man auf ähnliche Weise, wendet aber anfangs eine gröfsere Menge der Sublimatlösung an, so entsteht wasserfreies HgCl,6HgO. — Auf die Natur des Products der Einwirkung hat endlich noch das Reiben Einfluss; beim Reiben von rothem Oxyd mit kalter Sublimatlösung, die häufig erneuert wurde, entstand HgCl,4HgO. W.]

Zerfällt noch unter der Rothglühhitze in Sauerstoffgas, in sublimirtes Einfach-Chlorquecksilber, mit wenig Kalomel gemengt, und zurückbleibendes Oxyd. Das Sauerstoffgas und das Kalomel entsteht, weil das Chlor sich vom Quecksilberoxyd noch einen Theil des Metalls aneignet, und wohl um so reichlicher, je rascher erhitzt wird. — 100 Th. der Verbindung liefern bei dieser Zersetzung 20 Proc. Einfach-Chlorquecksilber, mit wenig Kalomel gemengt und 80 Proc. Oxyd, BRAAMCAMP; — nach PROUST: 35 Proc. sublimirtes Chlorquecksilber; — nach GROUVELLE: 0,51 bis 1,45 Proc. Sauerstoffgas, 34,93 bis 34,35 sublimirtes Gemenge von viel Kalomel und sehr wenig Einfach-Chlorquecksilber und 64,56 bis 64,20 Oxyd. — Das Verhältniss des Kalomels zum Einfach-Chlorquecksilber ist veränderlich, und oft ist letzteres vorherrschend. SOUBEIRAN. — Nach PHILLIPS entwickelt die Verbindung noch nicht bei 106°, aber bei höherer Temperatur etwas Wasser; hierauf gibt sie ein Sublimat erst von Einfach-Chlorquecksilber, dann von Quecksilber [wohl weil das zurückbleibende Oxyd bis zur Zersetzung erhitzt wurde] und Kalomel. — Die Verbindung liefert beim Glühen mit Kalihydrat Sauerstoffgas, Quecksilber und Chlorkalium. SOUBEIRAN. — Wässriges Kali scheidet aus ihr alles Quecksilber als Oxyd ab. — Mit angesäuerter salpetersaurer Silberlösung erwärmt, liefert sie Chlorsilber. SOUBEIRAN. — In einem Strom von trocknem Ammoniakgas verwandelt sie sich bei 150° unter Wasserbildung in gelbes Quecksilberoxyd-Chlor- und -Amid-Quecksilber. ULLGREN (*Pogg.* 42, 394).

Die Verbindung löst sich sehr wenig in kaltem Wasser zu einer Flüssigkeit, welche geröthetes Lackmus bläut. GUIBOURT (*J. Chim. med.*

3, 379). In kochendem Wasser löst [523] sie sich etwas mehr, beim Erkalten in dunkelbraunen Krystallkörnern anschiefsend. DONOVAN.

Kocht man wässrige Sublimatlösung mit wenig Quecksilberoxyd, so löst sich dieses, wie bereits PROUST fand, auf; die Auflösung trübt sich beim Erkalten und setzt Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber ab.

D. *Salzsaures Einfach-Chlorquecksilber* oder *saures salzsaures Quecksilberoxyd.* — 135,4 Th. (1 At.) Einfach-Chlorquecksilber lösen sich bei 23,3° in 67,7 Th. (1 At.) Salzsäure von 1,158 spec. Gew. unter Wärmeentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche 2,412 spec. Gew. zeigt, und bei der Erkältung um wenige Grade sogleich zu einer festen, perlglänzenden, aus Nadeln bestehenden Masse, gesteht, welche schon in der warmen Hand sogleich wieder schmilzt, und sowohl beim Aussetzen an die Luft, als beim Erhitzen Salzsäure und Wasser verliert und Einfach-Chlorquecksilber lässt. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 361). — Die Krystalle halten 2 At. Chlorquecksilber auf 1 Salzsäure. Bei stärkerm Erhitzen löst 1 At. Salzsäure 4 At. Chlorquecksilber auf; Wasser schlägt einen Theil desselben nieder. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 243).

E. *Chlorsaures Quecksilberoxydul.* — Das Quecksilberoxydul löst sich anfangs in der wässrigen Chlorsäure auf, worauf das Salz in grünlichgelben Körnern von schwachem Metallgeschmack niederfällt. — Es verpufft auf heifsem Platin mit rother Flamme, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung von Quecksilberoxyd und Einfach-Chlorquecksilber. Es ist sehr wenig in kochendem Wasser löslich. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 103). — [Nach WÄCHTER bildet es schöne säulenförmige Krystalle, die in Wasser und Weingeist löslich sind; beim Erhitzen zerfällt es in Kalomel, metallisches Quecksilber und Sauerstoff. Seine Zusammensetzung ist: Hg^2O,ClO^5. W.]

F. *Chlorsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Man löst Quecksilberoxyd in mäfsig erwärmter Chlorsäure und erkältet zum Krystallisiren. VAUQUELIN. — 2. Man erhitzt Quecksilberoxyd mit oft erneuertem wässrigen Chlor, und dampft die vom Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit ab, wobei sie Krystalle von Aetzsublimat absetzt, und in der Mutterlauge chlorsaures Quecksilberoxyd lässt. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. — Kleine Nadeln, lackmusröthend, vom Geschmack des Sublimats; beim Erhitzen in Sauerstoffgas, Einfach-Chlorquecksilber, Kalomel und Quecksilber zerfallend. VAUQUELIN. — Das Salz verpufft nicht auf glühenden Kohlen, entzündet bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelantimon, mit dem es gemengt wird, und funkelt beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, welches sich gelb färbt. An der Luft zerfliefst es. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA.

G. *Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul.* — Die Lösung des Quecksilberoxyduls in der wässrigen Säure gibt beim Abdampfen kleine, zu Büscheln vereinigte, luftbeständige Säulen, welche auf glühenden Kohlen verpuffen, und deren Lösung mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag gibt. SERULLAS.

H. *Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd.* — Man sättigt die erwärmte Säure mit Oxyd, wobei sie doch noch Lackmus [524] röthet, dampft das Filtrat stark ab, und überlässt es in der Darre bei 25° sich selbst. So entstehen wasserhelle gerade Säulen und Tafeln. Das Salz

ist sehr zerfliefslich; seine Lösung gibt mit Kali einen rothgelben, mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag, und mit Weingeist einen weifsen Niederschlag, der sich zu rothem Oxyd vereinigt; die von letzterm Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen ein Gemisch von Oxydsalz und Oxydulsalz. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).

I. *Chlorquecksilber-Phosphorquecksilber* oder *Chlor- und Phosphor-Quecksilber.* — Man leitet durch die wässrige oder weingeistige Lösung des Einfach-Chlorquecksilbers Phosphorwasserstoffgas. $6HgCl + PH^3 = Hg^3P, 3HgCl + 3HCl$. Reines Phosphorwasserstoffgas wird völlig absorbirt, die ersten Blasen machen oft einen schwärzlichen Niederschlag, der aber bald gelb wird. Hält man bei der Fällung die Luft ab, und lässt man einen Theil des Chlorquecksilbers unzersetzt, so hält die Flüssigkeit weder phosphorige noch Phosphor-Säure, aber freie Salzsäure, die jedoch den Niederschlag nicht löst. Bei genug Phosphorwasserstoffgas wird alles Quecksilber niedergeschlagen; die im Anfang der Arbeit gefällte Verbindung kommt mit der zuletzt gefällten ganz überein. — Der Niederschlag wird auf dem Filter schnell mit kaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende nicht mehr Silberlösung trübt, zwischen Fliefspapier ausgepresst, im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, und in damit gefüllten gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Gelbes Pulver. — Liefert beim Erhitzen in einer Retorte viel salzsaures Gas (bisweilen mit Wasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und, besonders bei raschem Erhitzen, mit Phosphordampf gemengt), 77,59 Proc. metallisches Quecksilber und einen Rückstand von ungeschmolzener Phosphorsäure. Nur, wenn es nicht ganz getrocknet war, entwickelt es auch Spuren von Wasser. — [Sollte es, möglichst trocken, und behutsam erhitzt, nicht blofs in Quecksilber, Salzsäure und phosphorige Säure zerfallen? $Hg^3P, 3HgCl + 3HO = 6Hg + 3HCl + PO^3$.] — Vor dem Löthrohr erhitzt, zeigt es anfangs eine grüne Phosphorflamme. — Mit Wasser von 60 bis 70° gewaschen, wird es grau durch reducirtes Quecksilber, und durch Kochen mit Wasser zerfällt es völlig in Quecksilber und eine quecksilberfreie Lösung von Salzsäure und phosphoriger Säure. Dieselbe Zersetzung erfolgt allmälig bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sich das Pulver unter Wasser befindet, oder der feuchten Luft ausgesetzt ist. Concentrirtes Kali schwärzt sogleich das gelbe Pulver, scheidet beim Kochen alles Quecksilber metallisch ab, und nimmt Salz- und phosphorige Säure auf. — Hydrothiongas, durch das in Wasser vertheilte gelbe Pulver geleitet, verwandelt es in ein schwarzes Gemenge von Quecksilber, Schwefelquecksilber und etwas Phosphorquecksilber, welches der Zersetzung durch das Wasser entging; aber von letzterer Zersetzung rührt die phosphorige Säure her, welche sich neben der Salzsäure in der wässrigen Flüssigkeit befindet. — Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, geht das gelbe Pulver unter Stickoxydentwicklung in 86,77 Proc. Kalomel über; das Filtrat hält 9.20 Proc. Phosphorsäure und daneben nur |525| noch so viel Quecksilber und Chlor, als 5,41 Proc. Kalomel entspricht, so dass sämmtliches Kalomel 92,18 Proc. beträgt. H. ROSE (*Pogg.* 40, 75).

			H. ROSE.
6Hg	600	78,47	78,52
P	31,4	4,11	4,04
3Cl	106,2	13,89	13,65
3HO	27	3,53	
$Hg^3P, 3HgCl + 3Aq$	764,6	100,00	

K. *Chlorquecksilber - Schwefelquecksilber* oder *Chlor- und Schwefelquecksilber*. — 1. Man fällt Aetzsublimatlösung durch eine ungenügende Menge von Hydrothiongas. Der zuerst durch überschüssiges Schwefelquecksilber schwarz, braun oder gelb gefärbte Niederschlag färbt sich, besonders beim Schütteln, durch Aufnehmen von mehr Chlorquecksilber bald weifs. — 2. Man fällt aus einem Theile der Sublimatlösung durch überschüssiges Hydrothion alles Quecksilber, und kocht das noch feuchte Schwefelquecksilber mit frischer überschüssiger Sublimatlösung, bis es weifs geworden ist. Vorher getrocknetes schwarzes Schwefelquecksilber, so wie Zinnober, verändert sich nicht in kochender Sublimatlösung. Kocht man das feuchte schwarze Schwefelquecksilber im Ueberschuss mit Sublimatlösung, so verliert diese alles Quecksilber.

Weifses Pulver oder zerreibliche Masse dem weifsen Präcipitat ähnlich.

Zerfällt bei langsamem Erhitzen in einem Glasrohr in Einfach-Chlorquecksilber, welches sich oben, und in Zinnober, welcher sich unten sublimirt; bei raschem Erhitzen mischt sich dem sublimirten Einfach-Chlorquecksilber etwas unzersetzte Verbindung bei, welche beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. — Wird, in Wasser vertheilt, durch Hydrothiongas unter Abscheidung von Salzsäure, in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt. Schwärzt sich in wässrigem Kali oder Natron, schneller beim Erhitzen, unter Abtreten von Chlor; eben so in wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, nur dass diese in der Kälte sehr langsam wirken. — Liefert, in einem Strom von Chlorgas erhitzt, Chlorschwefel und Einfach-Chlorquecksilber. $2HgS,HgCl + 3Cl = 3HgCl + S^2Cl$. — Wird durch kochende Salpetersalzsäure sogleich zersetzt, wobei sich der meiste Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Löst und zersetzt sich nicht in kalter oder heifser, verdünnter oder concentrirter Sshwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure. H. Rose (*Pogg.* 13, 59). vgl. Pagenstecher (*Repert.* 73, 1).

			H. Rose, im Mittel.
3Hg	300	81,66	81,70
2S	32	8,71	8,76
Cl	35,4	9,63	9,26
2HgS,HgCl	367,4	100,00	99,72

L. *Schwefelsaures Halb-Chlorquecksilber*. — Kalomel (nicht Sublimat) absorbirt den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, und bildet damit eine durchscheinende Masse. H. Rose (*Pogg.* 44, 325).

[526] M. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Einfach-Chlorquecksilber*. — Das schwefelsaure Quecksilberoxyd, welches nicht für sich schmilzt, gibt mit Einfach-Chlorquecksilber ein schmelzbares Gemisch. Mohr (*Ann. Pharm.* 31, 183).

N. *Chlor-Schwefelquecksilber*. — *Chlorohyposulfite mercureux*. — 1. Man erhitzt ein inniges Gemeng von 94 Th. Sublimat und 6 Schwefel sehr gelinde in einer mit einem Trichter bedeckten Porcellanschale und nimmt die Schale von Zeit zu Zeit vom Feuer, um die auf der Oberfläche des Gemenges ausgewitterte Krystallschicht abzuheben. Hierbei entwickelt sich nur höchst wenig Chlorschwefel. — 2. Man mengt gepulvertes Kalomel mit [Einfach-?] Chlorschwefel zu einem Teige, stellt diesen 24 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäfse hin, und erwärmt dann gelinde, wobei zuerst der überschüssige Chlorschwefel verdampft, hierauf der

Rückstand roth wird, und sich sublimirt. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von Einfach-Chlorquecksilber und Fünffach-Schwefelarsen in einer Retorte; zuerst geht Dreifach-Chlorarsen über; hierauf sublimirt sich das Chlorschwefelquecksilber in sehr regelmäfsigen Krystallen, unter gleichzeitiger Bildung von Zinnober. $7HgCl + AsS^5 = AsCl^3 + 3HgS + 2(Hg^2Cl,SCl)$.

Blassgelbe rectanguläre Säulen und Nadeln, bisweilen mit abgestumpften längeren Endkanten; in der Hitze zu einer braunen Flüssigkeit schmelzbar, welche kocht, und ohne alle Zersetzung verdampft. — Wasser zieht daraus augenblicklich Einfach-Chlorquecksilber, unter Abscheidung des Schwefels in Gestalt eines körnigen Pulvers. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 525 u. 566; auch *J. pr. Chem.* 18, 422).

			CAPITAINE.
2Hg	200	69,74	69,00
S	16	5,58	5,65
2Cl	70,8	24,68	24,67
Hg^2Cl,SCl	286,8	100,00	99,32

O. *Chlorquecksilber-Iodquecksilber* oder *Chlor- und Iod-Quecksilber*. — HgJ, 2HgCl. — Man trägt in die kochende wässrige Sublimatlösung so lange Einfach-Iodquecksilber, als es sich löst, und lässt zum Krystallisiren erkalten. — Weifse, zackige, farrenkrautartige Blättchen. — Die wässrige Lösung dieser Verbindung gibt bei Zusatz von Salmiak und kohlensaurem Natron einen Niederschlag von weifsem Präcipitat, während Iodnatrium gelöst bleibt. LIEBIG (*Schw.* 49, 252).

Die völlig mit Iodquecksilber gesättigte Sublimatlösung setzt beim Erkalten blofs ein gelbes Pulver ab, welches 64,15 Th. (1 At.) Einfach-Iodquecksilber auf 35,85 Th. (1 At.) Einfach-Chlorquecksilber enthält, und welches sich von selbst bald zersetzt, die rothe Farbe des Einfach-Iodquecksilbers annehmend. Ist dagegen die Sublimatlösung weniger mit Iodquecksilber beladen, so bilden sich beim Erkalten nach dem gelben Niederschlage auch blassgelbe Krystalle, welche sich ebenfalls röthen. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 340). — LAROCQUE (*N. J. Pharm.* 4, 15) erhielt gelegentlich eine ähnliche Verbindung, in theils rothen, theils gelben, [527] sich bald röthenden, Nadeln sublimirt, worin sich neben dem Iod Chlor nachweisen liefs.

Die in der Kälte mit Iodquecksilber gesättigte Sublimatlösung liefert beim Abdampfen und Erkälten farblose Nadeln, 96,07 Th. (40 At.) Sublimat auf 3,93 Th. (1 At.) Iodquecksilber haltend. LASSAIGNE. — Fügt man zu der wässrigen oder weingeistigen Iodlösung so lange Sublimatlösung, bis erstere fast ganz entfärbt ist, und dampft bei gelinder Wärme ab, so erhält man beim Erkalten weifse, seidenglänzende, nach Art eines Federbartes vereinigte Nadeln, in der Wärme völlig, ohne Zersetzung verdampfbar, welche 97,88 Th. (40 At.) Einfach-Chlorquecksilber auf 2,12 Th. (1 At.) Iod enthalten [ohne Zweifel als Iodquecksilber; das durch das Iod aus dem Sublimat frei gemachte Chlor bildete wahrscheinlich Chloriod] (bei überschüssigem Iod sind die Nadeln röthlich, durch beigemengtes Iodquecksilber, von welchen sie durch Auflösen in Wasser, und Filtriren befreit werden). Die wässrige Lösung der Nadeln gibt im Allgemeinen die Reactionen des Aetzsublimats; mit Ammoniak gibt sie einen gelbweifsen Niederschlag, der sich mit der Zeit bräunt. Die Lösung bläut nicht das Stärkmehl, auch nicht bei Zusatz von Chlor oder schwefliger Säure. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 63, 106; auch *J. Chim. med.* 13, 11). Sollte LASSAIGNE die Menge des Iods nicht zu niedrig gefunden haben, und sollten seine Krystalle nicht mit denen LIEBIGS überein kommen?

Quecksilber und Fluor.

A. *Halb-Fluorquecksilber*. — Sublimirt sich, mit Kalomel verunreinigt, beim Erhitzen von Kalomel mit Fluornatrium. Weifs, nicht in

Wasser löslich. Erzeugt sich nicht beim Sublimiren von Einfach-Fluorquecksilber mit Quecksilber; auch trübt Flusssäure nicht das salpetersaure Quecksilberoxydul, und selbst beim Abdampfen dieses Gemisches über Quecksilber schiefst blofs salpetersaures Salz an. BERZELIUS.

B. *Einfach-Fluorquecksilber.* — Das fein geriebene Quecksilberoxyd bildet mit stärkerer Flusssäure ein hellpomeranzengelbes Pulver, in mehr Wasser ohne Farbe löslich, mit verdünnterer eine farblose Auflösung. Aus dieser schiefst das Einfach-Fluorquecksilber beim Abdampfen in dunkelgelben Säulen an. GAY-LUSSAC u. THENARD, BERZELIUS. Dieses lässt sich in Platingefäfsen zum Theil unzersetzt in kleinen, hellgelben Krystallen sublimiren, aber die zurückbleibende braune Masse hält Fluorplatin beigemischt, löst sich in Salzsäure mit brauner Farbe, und die Lösung gibt mit Ammoniak einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Glühen raucht und Platin lässt. Beim Sublimiren in Glasgefäfsen erfolgt fast völlige Zersetzung durch Bildung von Fluorsiliciumgas und Freiwerden von Quecksilber. Gibt mit Ammoniak ein weifses Doppelsalz. Zerfällt mit Wasser in ein ungelöst bleibendes gelbes *basisches Salz* und in ein farbloses, wässriges *saures flusssaures Quecksilberoxyd,* welches sehr sauer schmeckt und beim Abdampfen wieder Krystalle von Einfach-Fluorquecksilber liefert. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 35).

C. *Fluorquecksilber-Schwefelquecksilber* oder *Fluor- und Schwefel-Quecksilber.* — Man leitet durch die Lösung des Einfach-Fluorquecksilbers in wässriger Flusssäure eine ungenügende Menge von Hydrothiongas. Auch kann man die Lösung [528] des Quecksilberoxyds in Kieselflusssäure mit Hydrothion behandeln, aber dann hält der Niederschlag ein wenig Kieselerde.

Nach dem Trocknen in gelinder Wärme schweres weifses Pulver, noch Wasser haltend; nach langem Trocknen in stärkerer Hitze wasserfreies gelbweifses Pulver, welches beim Befeuchten wieder weifs wird.

Wird durch kochendes Wasser in sich lösendes Fluorquecksilber und zurückbleibendes Schwefelquecksilber zersetzt. Dem Schwefelquecksilber bleibt etwas basisch flusssaures Quecksilberoxd beigemengt. — Verwandelt sich beim Erhitzen in einer Glasröhre in Fluorsiliciumgas, [Sauerstoffgas], Quecksilber und Schwefelquecksilber. — Färbt sich mit kalter Kalilauge roth, mit erhitzter schwarz. — Liefert mit heifsem Vitriolöl Flusssäuredampf und schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber (III, 494). Unzersetzbar durch erhitzte Salz- oder Salpeter-Säure. H. ROSE (*Pogg.* 13, 66).

			H. ROSE.
3Hg	300	85,55	
2S	32	9,12	8,45
F	18,7	5,33	
2HgS, HgF	350,7	100,00	

Wegen des schwierigen Austrocknens der Verbindung fand ROSE etwas zu wenig Schwefel.

Quecksilber und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Quecksilber.* — Hg^3N. — Man bringt, durch Kali aus Sublimat gefälltes, gut gewaschenes und getrocknetes Quecksilberoxyd in eine Röhre, leitet so lange in der Kälte trocknes Ammoniakgas

darüber, bis das Oxyd damit gesättigt ist, und erhitzt es dann, unter fortwährendem Durchleiten des Gases, in einem Oelbade allmälig bis auf 150°, so lange sich noch Wasser bildet. $3HgO + NH^3 = Hg^3N + 3HO$. — Es zeigt sich dem erhaltenen Stickstoffquecksilber immer etwas Quecksilber in Kügelchen beigemengt, auch wenn man nicht über 120° erhitzt. Durch kalte verdünnte Salpetersäure lässt sich das beigemengte Quecksilber ausziehen, worauf man wäscht und trocknet. — Leitet man das Ammoniakgas über das bereits auf 100 bis 200° erhitzte Oxyd, bis sich kein Wasser mehr absetzt, so erhält man blofs ein schwarzgraues Gemenge von Quecksilber, Quecksilberoxydul und wenig Stickstoffquecksilber. Beim Behandeln dieses Gemenges mit verdunnter Salpetersäure erhält man, neben Quecksilber, zimmetbraune käsige Flocken, vielleicht eine Verbindung des Stickstoffquecksilbers mit salpetersaurem Quecksilberoxydul; sie geben beim Erhitzen unter schwacher Explosion salpetrige Dämpfe, vielleicht auch Stickgas, ferner Quecksilber und ein Sublimat von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Oxyd.

Dunkelflohbraunes Pulver.

3Hg	300	95,54
N	14	4,46
Hg^3N	314	100,00

Verpufft mit weifsem, blauroth eingesäumten Lichte, fast so heftig, wie Iodstickstoff, unter Zerschmetterung von Glas und Porcellan, sowohl unter dem Hammer, als beim Reiben [529] mit einem Glasstabe auf einem Uhrglas, welches dabei ein rundes Loch bekommt, als beim Erhitzen, und bei der Berührung mit Vitriolöl, welches ein weifses Pulver lässt. Doch ist stärkerer Stofs, und viel höhere Temperatur nöthig, um die Verpuffung zu bewirken, als beim Iodstickstoff. — Mit Kupferoxyd vorsichtig und innig gemengt, liefert das Stickstoffquecksilber beim Erhitzen Stickgas und Quecksilber, und kein Wasser. — Eben so mit Kalihydrat behandelt, liefert es ganz ohne alle Verpuffung Ammoniakgas und sublimirtes metallisches Quecksilber (und Sauerstoffgas?). — In concentrirter Salpetersäure löst es sich bei 40° als salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Quecksilberoxyd. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt erst beim Kochen ein, und bildet eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak, während etwas gelbes drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd ungelöst bleibt. — Salzsäure bildet Salmiak und Einfach-Chlorquecksilber nebst wenig Kalomel. Plantamour (*N. Bibl. univers.* 32, 339; auch *Ann. Pharm.* 40, 115).

B. *Ammonium-Amalgam.* — Eine Verbindung von überschüssigem Quecksilber mit Ammonium (NH^4). — Gleichzeitig von Berzelius u. Pontin und von Seebeck entdeckt. — *Bildung.* 1. Durch Elektricität. a. Man bringt concentrirtes Ammoniak in den Kreis der Volta'schen Säule, so dass Quecksilber als negativer Pol mit ihm in Berührung ist. Berzelius u. Pontin (*Gilb.* 6, 260). (I, 412.) b. Man elektrisirt auf ähnliche Weise eine Schale von kohlensaurem (oder salzsaurem, H. Davy, schwefelsaurem, Gay-Lussac u. Thenard, oder phosphorsaurem) Ammoniak, in der sich das mit dem negativen Polardraht verbundene Quecksilber befindet, und welche auf einer positiv elektrisirten Metallplatte ruht. Seebeck (*A. Gehl.* 5, 482). Es entwickelt sich am +Pole Sauerstoffgas oder, bei salzsaurem Ammoniak, Chlorgas, und am —Pole fast kein Gas. (I, 414.) — 2. Man bringt Kalium-, Natrium- oder Baryum-Amalgam mit einem befeuchteten Ammoniaksalze, oder seiner wässrigen Auflösung, oder mit concentrirtem wässrigen Ammoniak zusammen. H. Davy (*Philos. Transact.* 1808, 353;

1810, 55; auch *Gilb.* 33, 246; 37, 183). — $xHg,K + NH^3,HCl = xHg,NH^4 + KCl$. Es bleibt hierbei etwas Kalium oder Natrium im Ammoniumamalgam, und macht es dauerhafter. H. DAVY. — Das Natriumamalgam wirkt kräftiger auf den Salmiak als das Kaliumamalgam. Man erhitze 1 Th. Natrium mit 100 Th. Quecksilber unter Steinöl, bis sich das Amalgam gebildet hat, stelle dasselbe so lange hin, bis Nadeln daraus angeschossen sind, giefse den flüssig gebliebenen Theil ab, und giefse über das nadelförmige Amalgam in einem Uhrglase eine dünne Schicht gesättigter Salmiaklösung (kohlensaures Ammoniak eignet sich weniger). BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 302; 3, 281).

In allen diesen Fällen schwillt das Quecksilber bis zum 5fachen, GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherches* 1, 52; auch *Gilb.* 35, 133; 36, 217), zum 8- bis 10-fachen, H. DAVY, zum 20-fachen, BÖTTGER, Volum an. — Unter 0° erstarrt es, und krystallisirt in Würfeln. H. DAVY. Durch ein verdunstendes [530] Gemeng von starrer Kohlensäure und Aether stark erkältet, wird es unter Zusammenziehung, aber ohne Gasentwicklung, spröde, von dunkelgrauem, wenig glänzenden Bruch, und hält sich in diesem Zustande unzersetzt, aber beim Aufthauen entwickelt es Gas. GROVE (*Phil. Mag. J.* 19, 98, auch *Pogg.* 49, 210). — Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz, die Farbe des Quecksilbers, ist leichter als Wasser, und zeigt sich, nach (1, a) erhalten, baumförmig krystallisch. BERZELIUS.

Das Ammoniumamalgam, sich selbst überlassen, zerfällt von freien Stücken bald in laufendes Quecksilber und in ein Gemenge von 2 Maafs Ammoniakgas und 1 Maafs Wasserstoffgas.

Durch Elektricität gebildetes Amalgam zerfällt in 1 Maafs Quecksilber auf 4 Maafs Ammoniakgas und 2 Maafs Wasserstoffgas. H. DAVY. [Dieses macht, dem Gewicht nach, auf 75333 Th. Quecksilber 17 Th. Ammoniak und 1 Th. Wasserstoff, oder auf 75333 Th. (753 At.) Quecksilber 18 Th. (1 At.) Ammonium.] Durch Kalium erzeugtes Amalgam, dessen Volum das 5fache des angewandten Quecksilbers beträgt, zerfällt bei der Zersetzung in 1 Maafs Quecksilber auf 3,47 M. Wasserstoffgas und 8,67 M. Ammoniakgas, oder, dem Gewicht nach, in 1800 Th. Quecksilber auf 1 Th. Stickstoff und Wasserstoff. GAY-LUSSAC u. THENARD.

Die Zersetzung erfolgt nicht in dem durch Kohlensäure stark erkälteten Ammoniumamalgam, GROVE; aber sie erfolgt so schnell bei —29°, wie bei gewöhnlicher Temperatur, H. DAVY. — Das durch Elektricität erzeugte Amalgam zersetzt sich, sobald es aus dem elektrischen Kreise genommen wird, BERZELIUS; das durch Kalium oder Natrium dargestellte Amalgam hält sich länger, weil es noch etwas von diesen Metallen enthält, GAY-LUSSAC u. THENARD. Vorzüglich lange hält es sich, wenn es in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäfs eingeschlossen wird. BERZELIUS. — Die Zersetzung erfolgt auch unter fettem Oel. H. DAVY. — Sie wird befördert durch Schütteln des Körpers für sich, oder mit Quecksilber, und durch die Berührung mit Steinöl, und vorzüglich mit Weingeist oder Aether. GAY-LUSSAC u. THENARD.

Bei der Zersetzung an der Luft zeigen sich dieselben Erscheinungen, ohne dass dabei Sauerstoffgas absorbirt, oder kohlensaures Ammoniak erzeugt würde. Im Wasser zersetzt sie sich in Quecksilber, wässriges Ammoniak und Wasserstoffgas; im salzsauren Gase in Quecksilber, Salmiak und Wasserstoffgas; im Vitriolöl in Quecksilber, schwefelsaures Ammoniak und Schwefel. H. DAVY.

C. *Salpetrigsaures Quecksilberoxydul.* — Wässriges salpetersaures Quecksilberoxydul absorbirt viel Salpetergas, und bildet unter Absatz krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxyduls eine Lösung von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 25). — Wenn man daher concentrirte Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf Quecksilber wirken lässt, um tropfbares Stickoxyd zu erhalten (I, 807), so steigt der Druck in mehreren Tagen nicht über 2 Atmosphären. NIEMANN (*N. Br. Arch.* 4, 25).

Nach C. G. Mitscherlich erhält man ein citronengelbes, schwer lösliches *basisches Salz*, wenn man krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul für sich oder über Quecksilber gelinde erhitzt, oder wenn man wässriges salpetersaures [531] Quecksilberoxydul mit Quecksilber kocht, bis sich die Flüssigkeit dunkelgelb färbt.

[Nach Lefort (*N. J. Pharm.* 8, 5) entsteht salpetrigsaures Quecksilberoxydul immer zugleich mit dem salpetersauren Salze, so wie auch mit dem salpetrigsauren und salpetersauren Quecksilberoxyd, bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Quecksilber. Nach Gerhardt existirt dagegen gar kein salpetrigsaures Quecksilberoxydul, oder ist wenigstens noch nicht dargestellt, und das als solches beschriebene ist in Wirklichkeit salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd (III, 531). In Bezug auf die Angabe, dass salpetrigsaures Quecksilberoxydul bei der Einwirkung von untersalpetersauren Dämpfen auf Quecksilber entstehen soll, findet Gerhardt, dass dabei nur salpetrigsaures Quecksilberoxydul und Stickoxyd entsteht. $2NO^4 + 2Hg = Hg^2O,NO^5 + NO^2$. W.]

D. *Salpetersaures Quecksilberoxydul.* — a. *Halb.* — 1. Man wäscht gepulvertes zweidrittel- oder einfach-salpetersaures Quecksilberoxydul wiederholt mit kaltem Wasser aus, bis es sich hell citronengelb gefärbt hat. Beim Kochen mit Wasser tritt die gelbe Färbung rascher ein, doch darf man dann die Flüssigkeit nicht zu oft wechseln, und muss aufhören, sobald sich etwas Graues (von metallischem Quecksilber) dem Gelb beimischen will. Durch Zusatz von etwas Kali zum Wasser erhält man mehr halbsaures Salz, doch weniger schön gefärbt und weniger rein. Kane. — 2. Bei längerem Stehen von wässrigem salpetersauren Quecksilberoxydul [über Quecksilber] scheidet sich dasselbe Salz in nadelkopfgrofsen gelben Krystallen ab. Kane. — Das Salz gibt beim Erhitzen rothe Dämpfe und Tropfen von Salpetersäure [weil es Wasser hält], und lässt Quecksilberoxyd. — Es verwandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in ein graues Pulver, vorzüglich aus Quecksilberkügelchen bestehend, während das Wasser salpetersaures Quecksilberoxyd hält. Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 252). Das graue Pulver, welches man durch Behandeln dieses Salzes mit unzureichendem Kali erhält, ist kein besonderes basisches Salz, wie Donovan will, sondern ein Gemenge des gelben Salzes mit Quecksilberoxydul. Kane.

			Kane. (1)	Kane. (2)	Donovan. (1)	Marignac. (1)
4Hg	400	83,51	83,12	83,28	88,6	83,42
2O	16	3,34				2,83
NO^5	54	11,27				11,69
HO	9	1,88				2,06
$2Hg^2O,NO^5 + Aq$	479	100,00				100,00

Kocht man das einfachsaure Salz mit Wasser aus, bis der Rückstand grau ist, und dampft das Filtrat, welches nur eine Spur Oxydsalz hält, ab, so erhält man kleine, citronengelbe, glänzende Krystallschuppen, welche Oxydul und Oxyd zugleich enthalten. Dieses ist vielleicht dasselbe Salz, wie das oben von Kane untersuchte. Es zersetzt und schwärzt sich beim Kochen mit Wasser; es wird durch Barytwasser in ein schwarzes Pulver verwandelt, welches mit Salzsäure neben Kalomel zugleich eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber liefert; es gibt mit kalter Salzsäure langsam Kalomel und löst sich dann ganz auf, in erhitzter löst es sich schneller. H. Rose.

Behandelt man zweidrittel- oder einfach-salpetersaures Quecksilberoxydul mit nicht zu viel kaltem Wasser, so erhält man ein weifses Pulver, welches aber beim Auswaschen mit frischem Wasser in das gelbe Salz a übergeht. Kane.

[b. *Dreifünftel?* — 1. Man kocht die Lösung oder Mutterlauge der beiden folgenden Salze mehrere Stunden lang mit überschüssigem Quecksilber, indem das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt

wird, und lässt erkalten — oder lässt die Krystalle von c oder d in ihrer Mutterlauge in Berührung mit metallischem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur. MARIGNAC (*N. Ann. Chim. Phys.* 37, 328). — 2. Man rührt das normale Salz mit wenig Wasser an und erhitzt zum Kochen. GERHARDT (*Ann. Pharm.* 72, 77). — 3. Man erhitzt Quecksilber und verdünnte Salpetersäure auf 40 bis 80°. — 4. Man versetzt das einfachsaure Salz c mit zweifach-kohlensaurem Kali, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, decanthirt vom Niederschlage und dampft ab zum Krystallisiren. — 5. Man behandelt überschüssiges Quecksilber mit starker Salpetersäure, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. LEFORT (*N. J. Pharm.* 8, 5). — Grofse glänzende rhomboidale Säulen des 1- u. 1-gliedrigen Systems, farblos oder mit einem Stich ins Gelbe.

			MARIGNAC.	GERHARDT.
10 Hg	1000	81,97	81,92	81,9 bis 82,2
5 O	40	3,27	3,27	
$3 NO^5$	162	13,28	13,11	
2 HO	18	1,48	1,70	2,0 bis 2,2
$5 Hg^2O,3NO^5 + 2 Aq$	1220	100,00	100,00	

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes sind die Meinungen getheilt. Die analytischen Resultate GERHARDTS und MARIGNACS stimmen sowohl unter sich, als mit der Berechnung nach der oben gegebenen Formel sehr nahe überein. MARIGNAC betrachtet diese als die allein richtige, GERHARDT aber nimmt an, dass das krystallisirte Salz aus $2 Hg^2O,NO^5 + Aq$ besteht, und also in der Zusammensetzung identisch mit dem gelben pulverigen Salze a ist, das er als eine amorphe Varietät betrachtet. Er glaubt, dass die Bestimmung des Quecksilbers zu niedrig ausgefallen ist, da dabei immer eine beträchtliche Menge Quecksilber verloren gehe. Diesen Verlust schätzt GERHARDT bei allen Quecksilberbestimmungen auf 1 oder 1,5 Proc. Wird dieses zugegeben und demgemäfs der procentische Gehalt in der Analyse erhöht, so würden die procentischen Zahlen der Berechnung aus der Formel $2Hg^2O,NO^5 + Aq$ sehr nahe kommen. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass derselbe Beobachtungsfehler, wie auf die Analyse der Krystalle, eben so auch auf die des gelben Pulvers a von Einfluss sein müsste, in welchem MARIGNAC doch einen gröfseren Quecksilbergehalt fand. Aufserdem ist der Stickstoffgehalt (der nach der von DUMAS für die Analyse organischen Stickstoff haltender Körper empfohlenen Methode bestimmt wurde, indem man das Salz in einer Röhre erhitzte, die Dämpfe über fein vertheiltes Kupfer leitete und den Stickstoff über Quecksilber auffing) in den Krystallen gröfser, als in dem Pulver a, und dieses Ergebniss ist doch unabhängig von der Quecksilberbestimmung. Kurz MARIGNACS Formel für das krystallisirte Salz scheint richtig, und das wirkliche halbsaure Salz aus dem gelben Pulver zu bestehen, das man durch Behandeln des anderthalb-sauren oder normalen Salzes mit viel Wasser erhält. — LEFORT gibt den Krystallen die Formel: $2 Hg^2O,NO^5 + 2 Aq$, die sich von der GERHARDTS nur durch den Wassergehalt unterscheidet, denn er findet für Wasser und Quecksilber zusammen 85,6 bis 85,4 Proc. GERHARDTS Formel verlangt 85,4. W.]

c. *Zweidrittel.* — 1. Man stellt überschüssiges Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure längere Zeit hin, bis die zuerst gebildeten Krystalle des einfachsauren Salzes sich allmälig gelöst haben und durch die Krystalle des zweidrittelsauren Salzes ersetzt sind. — 2. Man erwärmt das einfachsaure Salz mit Quecksilberoxydul und, mit wenig Salpetersäure versetztem, Wasser. Die nach (2) erhaltenen Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung wie die nach (1) gebildeten; aber eine andere Form; Dimorphie. C. G. MITSCHERLICH. — [GERHARDT widerspricht der Annahme einer Dimorphie, indem er vermuthet, dass MITSCHERLICH

der das Salz b nicht kannte, es mit diesem verwechselt habe. Die Methode, nach welcher MITSCHERLICH die zweite Modification des zweidrittel-basischen Salzes erhielt, ist wirklich dieselbe, wie für die Darstellung des Salzes b angegeben ist. Aufserdem ist auch der Quecksilbergehalt in beiden Salzen nur wenig verschieden. W.] — 3. Man übergiefst 2 Pfund Quecksilber in einem Kolben [532] mit flachem Boden, welcher auf einer dicken Metallplatte steht, damit keine zu starke Erhitzung eintrete, mit 2 Pfund käuflicher starker Salpetersäure. Nach 24 Stunden ist Alles in grofse Krystalle des Salzes c und wenig Mutterlauge verwandelt; erhält man statt der Krystalle eine warzige Masse, so löst man diese in möglichst wenig heifsem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, und lässt die Flüssigkeit in der Darre verdunsten, worin sie in 2 Tagen grofse Krystalle liefert. Man lässt die Krystalle auf dem Trichter abtröpfeln, und wäscht sie mit wenig Salpetersäure. MIALHE (*J. Pharm.* 22, 588). — [4. Die Lösung von Quecksilber in warmer verdünnter Salpetersäure, die gewöhnlich das normale Salz d liefert, setzt zuweilen säulenförmige Krystalle des zweidrittel-sauren Salzes ab, die aber, wenn sie einige Zeit in der Lösung bleiben, sich in das normale Salz verwandeln. — 5. Man erhitzt die Krystalle des normalen Salzes mit der Mutterlauge, aus der sie sich ausgeschieden haben, und metallischem Quecksilber, und lässt die Lösung durch Erkalten krystallisiren. Auf diese Weise erhält man übrigens oft Krystalle des $^3/_5$sauren Salzes. MARIGNAC. — 6. Man kocht 5 oder 6 Stunden lang 1 Th. Salpetersäure von 1,42 spec.Gew. mit 5 Th. Wasser und überschüssigem Quecksilber, und ersetzt das verdampfende Wasser. Wird das Kochen nicht lange genug fortgesetzt, so setzt sich Salz c ab. LEFORT. W.]

Grofse, wasserhelle Säulen. — Die Krystalle lösen sich in wenig Wasser unzersetzt; bei der Behandlung mit mehr kaltem oder heifsem Wasser zerfallen sie in das gelbe Salz a und in sich lösendes saures Salz. Mit Kochsalz zusammengerieben und mit Wasser behandelt geben sie ein Filtrat, welches frei von Quecksilber ist, und ein grünliches Pulver, als Gemeng oder Verbindung von Kalomel und Quecksilberoxydul zu betrachten. C. G. MITSCHERLICH.

	Krystallisirt.		C. G. MITSCHERLICH. (1)	(2)
$3Hg^2O$	624	82,22	82,09	82,83
$2NO^5$	108	14,23	14,21	14,19
$3HO$	27	3,55	3,70	2,98
$3Hg^2O,2NO^5 + 3Aq$	759	100,00	100,00	100,00

[Nach GERHARDT.	Berechnung.		
$3Hg^2O$	624	84,21	82,2 bis 82,5
$2NO^5$	108	14,58	
HO	9	1,21	1,9
$3Hg^2O,2NO^5+Aq$	741	100,00	

Nach MARIGNAC.	Berechnung.		
$4Hg^2O$	832	82,95	82,5
$3NO^5$	162	16,15	16,2
HO	9	0,90	1,1
$4Hg^2O,3NO^5+Aq$	1003	100,00	99,7

Beim Aufstellen seiner Formel nimmt GERHARDT wie bei dem vorigen Salze an, dass bei der Analyse 1,5 Proc. Quecksilber verloren ging.

LEFORT gibt dem zweidrittel-sauren Salze die Formel $3HgO,2NO^5 + 2\frac{1}{2}Aq$. Er erhielt übrigens als Summe des darin enthaltenen Wassers und metallischen Quecksilbers 82,5 bis 82,6 Proc., was mit GERHARDTS Formel sehr nahe übereinstimmt, welche 80,9 Proc. Quecksilber und 1,3 Wasser = 82,2 verlangt. W.]

KANE betrachtet diese Krystalle als eine Verbindung von Salz a und d, = $(2Hg^2O, NO^5 + Aq) + Hg^2O,NO^5 + 2Aq$.

d. *Einfach.* — 1. Man stellt überschüssiges Quecksilber mit kalter

verdünnter Salpetersäure längere Zeit zusammen, bis sich kurze Säulen gebildet haben. Bei längerem Hinstellen würden diese in die gröfseren Krystalle des Salzes c übergehen. C. G. MITSCHERLICH. — 2. Man löst Quecksilber in stärkerer erhitzter Salpetersäure, dampft die Lösung, welche zugleich Oxydsalz hält, zur Trockne ab, reibt den Rückstand mit Quecksilber und wenig Wasser in der Wärme bis zu dessen Exstinction zusammen, löst in heifsem Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure, filtrirt, und erkältet zum Krystallisiren. BUCHOLZ. — Kurze, wasserhelle Säulen. C. G. MITSCHERLICH.

[Rhombische Tafeln, welche sich von einer schiefen rhombischen Säule ableiten lassen, die dem 2- u. 1-gliedrigen X-System angehört. Die zuerst entstehenden Krystalle bestehen oft aus den geraden Säulen des Salzes c; bleiben sie aber einige Zeit in der sauren Mutterlauge, so verwandeln sie sich in die rhombischen Tafeln des normalen Salzes. Die Seitenkanten dieser Krystalle sind oft durch breite Flächen abgestumpft, wodurch sie zu sechsseitigen Prismen werden. GERHARDT. W.]

	Krystallisirt.		C. G. MITSCHERLICH.
Hg^2O	208	74,29	73,78
NO^5	54	19,29	19,57
2HO	18	6,42	6,65
$Hg^2O,NO^5 + 2$ Aq	280	100,00	100,00

Das Salz zerfällt in der Hitze in Untersalpetersäuredampf und zurückbleibendes Oxyd. $Hg^2O,NO^5 = 2HgO + NO^4$. — Es verpufft schwach, aber mit lebhafter Flamme, auf glühenden Kohlen. Es verpufft, mit Phosphor gemengt, heftig unter dem warmen Hammer. BRUGNATELLI (*Ann. Chim.* 27, 74). — Mit Kochsalz gerieben und mit Wasser ausgezogen, liefert es ein Filtrat, weder Quecksilber noch freie Säure haltend, und auf dem Filter bleibt reines weifses Kalomel. C. G. MITSCHERLICH. — Es löst sich in wenig warmem Wasser vollständig auf; mit mehr Wasser behandelt, löst es sich als saures Salz unter [533] Abscheidung von Salz c, welches durch mehr Wasser in Salz a übergeht, und dann noch weiter zersetzt wird. Nach PROUST beträgt bei Anwendung von heifsem Wasser der ungelöste Rückstand 36 bis 37 Proc.; nach GROUVELLE bei Anwendung von kaltem Wasser: 15,3 Procent. In Wasser, welches wenig Salpetersäure hält, löst es sich völlig als saures Salz e.

e. *Saures.* — *Kaltbereitete Quecksilberlösung, Solutio Mercurii frigide parata.* — 1. Man löst das Salz c oder d in warmem Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure. — 2. Man stellt überschüssiges Quecksilber mit kalter, sehr verdünnter Salpetersäure Monate lang zusammen. — 3. Man kocht überschüssiges Quecksilber mit sehr verdünnter Salpetersäure. Hier kann sich eher Oxydsalz beimischen. — 4. Man löst Quecksilber in heifser starker Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, reibt überschüssiges Quecksilber bis zur Exstinction darunter, und löst in warmem, wenig Salpetersäure haltenden Wasser. BUCHOLZ. — Farblose Flüssigkeit, in der Kälte Krystalle des Salzes d absetzend. Färbt die Haut im Lichte dauerhaft purpurn, dann schwarz. — Sie verwandelt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff, so wie bei längerem Kochen, wobei mit dem Wasser Quecksilber verdampft, in Oxydsalz. PROUST. — Sie gibt mit Blausäure einen Niederschlag von metallischem Quecksilber. SCHEELE (*Opusc.* 2, 165). Es entsteht hierbei Cyanqueck-

silber. FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 21, 149). Die Flüssigkeit über dem gefällten Quecksilber hält Cyanquecksilber, salpetersaures Ammoniak und Kohlensäure. DESCHAMPS (*J. Pharm.* 25, 22). [Wohl nach folgender Formel: $6(Hg^2O, NO^5) + 5C^2NH = 8Hg + 4(Hg,C^2N) + NH^3,NO^5 + 5NO^5 + 2CO^2 + 2HO$; die von DESCHAMPS gegebene Formel ist nicht richtig.] — Die übrigen Reactionen der salpetersauren Quecksilberoxydullösung s. bei den Quecksilberoxydulsalzen.

[*Salpetersaures Quecksilberoxydul-Oxyd.* — Wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in einer Schale eingedampft wird, so bildet sich da, wo die Hitze am gröfsten ist, ein hellgelbes Salz von der Formel $Hg^2O,NO^5 + 2HgO$. GERHARDT. Ein Salz von derselben Zusammensetzung war früher schon von BROOKE analysirt. — Dasselbe Salz bildet sich unter Entwicklung von Stickoxydgas beim Schmelzen von einfach-salpetersaurem Quecksilberoxydul. — Dieses Salz halten LEFORT und MITSCHERLICH für salpetrigsaures Quecksilberoxydul; es kann aber keine salpetrige Säure enthalten, da es mit Vitriolöl behandelt, nur Salpetersäure entwickelt; von Salzsäure wird es in unlösliches Halb-Chlorquecksilber und lösliches Einfach-Chlorquecksilber verwandelt. GERHARDT. W.]

E. *Salpetersaures Quecksilberoxyd.* — a. *Sechstel.* — Man kocht das gelbe Salz b mit Wasser aus. Auch durch mehrstündiges Kochen lässt sich nicht alle Salpetersäure entziehen, aber sie nimmt allmälig ab. KANE. — Auch nach MURRAY erhält man durch längeres Auskochen mit Wasser kein reines Oxyd, aber nach C. G. MITSCHERLICH ist dieses der Fall. BRUGNATELLI hatte früher empfohlen, zur Bereitung des Quecksilberoxyds das salpetersaure Oxyd mit Wasser auszukochen; aber jedenfalls ist das Verfahren unsicher und kostbar und DÖBEREINER erhielt nur eine geringe Ausbeute. — Ziegelrothes Pulver, welches beim Erhitzen rothe Dämpfe mit einer Spur Wasser entwickelt und Oxyd lässt. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 236).

			KANE.	GROUVELLE.
6Hg	600	85,47	86,17	88,97
6O	48	6,84		
NO^5	54	7,69		11,03
$6HgO,NO^5$	702	100,00		100,00

GROUVELLE hatte sein Salz (welches viertelsaures sein würde, und welches KANE als ein Gemenge von a und b betrachtet) nur kürzere Zeit mit kochendem Wasser behandelt; bei längerem Auskochen wird es nach Demselben unter Säureverlust rothbraun.

[534] b. *Drittel.* — Bleibt, wenn man das krystallisirte halbsaure Salz so lange mit kaltem Wasser wäscht, als dieses sauer wird. — Gelbes, schweres Pulver. — Kaltes Wasser wirkt nicht weiter ein, kochendes entzieht einfach-salpetersaures Oxyd und lässt Salz a. KANE.

			KANE.
3Hg	300	77,52	76,4 bis 78,31
3O	24	6,20	
NO^5	54	13,95	
HO	9	2,33	
$3HgO,NO^5 + Aq$	387	100,00	

c. *Halb.* — Krystallisirt beim Abdampfen und Erkälten der sauren Lösung d in wasserhellen langen Säulen und Nadeln, nach KANE von metallischem, nicht sauren Geschmack. Die Krystalle zerfallen beim Erhitzen in, zum Theil zersetzte, wässrige Salpetersäure und in Quecksilberoxyd. Mit Kochsalz, dann auch mit Wasser zusammengerieben,

liefern sie im Filtrat Einfach-Chlorquecksilber und auf dem Filter ein rothes Pulver [Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber]. C. G. MITSCHERLICH. — Mit kaltem Wasser zerfallen sie in das gelbe drittelsaure Salz und in sich lösendes einfachsaures. $2(2HgO,NO^5) = 3HgO,NO^5 + HgO,NO^5$. Die dabei erhaltene wässrige Lösung liefert beim Abdampfen und Erkälten wieder Krystalle von c. KANE. 100 Th. Krystalle liefern bei der Behandlung mit Wasser 26 Th. basisches Salz. GROUVELLE. Die Krystalle zerfliefsen an feuchter Luft. DONOVAN, KANE. Sie lösen sich vollständig in Salpetersäure-haltendem Wasser zu der folgenden Verbindung.

Krystallisirt.			C. G. MITSCHERLICH.
2HgO	216	75,00	75,88
NO^5	54	18,75	18,90
2HO	18	6,25	5,22
$2HgO,NO^5 + 2Aq$	288	100,00	100,00

d. *Einfach?* — *Heifsbereitete Quecksilberlösung*, *Solutio Mercurii calide parata*. — 1. Man löst Quecksilberoxyd in Salpetersäure. — 2. Man löst Quecksilber in überschüssiger heifser starker Salpetersäure und kocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr durch Kochsalzlösung getrübt wird. — 3. Man kocht salpetersaures Quecksilberoxydul (a bis d) mit überschüssiger Salpetersäure, ebenfalls, bis eine verdünnte Probe mit überschüssigem Kochsalz kein Kalomel mehr absetzt. — Die durch Abdampfen möglichst concentrirte Lösung ist etwas dickflüssig, und nach PROUST von 3,47 spec. Gew.; sie schmeckt sehr scharf metallisch und färbt die Haut, wenn das Licht einwirkt, schwarzroth. Bei weiterem Abdampfen (wobei Säure entweicht) und Erkälten liefert sie Krystalle des halbsauren Salzes. Auch wenn man wässriges Einfach-Chlorquecksilber durch die richtige Menge salpetersauren Silberoxyds fällt, und das Filtrat, welches einfach-salpetersaures Quecksilberoxyd halten muss, abdampft, so schiefst halbsaures Salz an. C. G. MITSCHERLICH. Aus der concentrirten Lösung fällt Wasser gelbes drittelsaures Salz; die verdünnte, säurereichere Lösung wird durch [535] weiteren Wasserzusatz nicht mehr gefällt. — Salzsaures Zinnoxydul fällt aus der Lösung Kalomel. ZABOADA. — Die Lösung nimmt mit Leichtigkeit das Halb-Iodquecksilber, Halb-Bromquecksilber und Halb-Chlorquecksilber in sich auf; hieraus fällt nur ein solcher Ueberschuss von Kochsalz, dass dadurch alles salpetersaure Quecksilberoxyd in Einfach-Chlorquecksilber verwandelt wird, das Quecksilber der genannten 3 Verbindungen in Gestalt von Kalomel; auch Iod-, Brom-, Chlor-, Cyan- und Schwefelcyan-Silber löst sich in der salpetersauren Quecksilberoxydlösung. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 317).

[*Salpeter- und phosphorsaures Quecksilberoxydul.* — Wenn man überschüssiges gewöhnliches phosphorsaures Natron in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in Salpetersäure giefst, so entsteht ein weifser oder schwach gelblich gefärbter Niederschlag, der anfangs wieder verschwindet, zuletzt aber beständig wird und sich schnell absetzt. Unter dem Mikroskop erscheint er als prismatische Blättchen. Lässt sich mit kaltem Wasser auswaschen. GERHARDT (*Ann. Pharm.* 72, 81).

			GERHARDT.
$4Hg^2O$	832,0	85,29	84,9
NO^5	54,0	5,55	5,8
PO^5	71,4	7,32	8,6
$2HO$	18,0	1,84	2,2
$Hg^2O,NO^5+3Hg^2O,PO^5+2Aq$	975,4	100,00	101,5

Giefst man umgekehrt salpetersaures Quecksilberoxydul in überschüssiges phosphorsaures Natron, so ist der Niederschlag ganz unkrystallisch und besteht aus reinem drittel-phosphorsauren Quecksilberoxydul. W.]

F. *Salpetersaures Quecksilberoxydul - Phosphorquecksilber.* — Phosphorwasserstoffgas, durch salpetersaure Quecksilberoxydullösung geleitet, gibt einen tief schwarzen Niederschlag. Man wäscht ihn möglichst schnell mit kaltem Wasser und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl; dennoch scheiden sich Quecksilberkugeln aus, nach H. ROSE, weil sich ein Theil des Oxyduls in Oxyd und Metall zersetzt, vielleicht aber auch, weil kein Hg^6P existirt. — Der Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Phosphorquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser besteht, verprasselt beim Erhitzen lebhaft und lässt nach dem Glühen geschmolzene Phosphorsäure. H. ROSE.

G. *Salpetersaures Quecksilberoxyd - Phosphorquecksilber.* — Man leitet Phosphorwasserstoffgas durch die verdünnte saure Quecksilberoxydlösung. Die ersten Blasen machen einen gelblichen Niederschlag, der jedoch bald weifs wird. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. — Nach dem Trocknen gelb; wird an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder weifs. — Verpufft heftig bei gelindem Erhitzen (1 Erbse grofs, wie ein Pistolenschuss), weniger heftig beim Stofs; verpufft auch in trocknem Chlorgas, wohl in Folge der Wärmeentwicklung. — Leitet man Chlorgas durch die in Wasser vertheilte Verbindung, so löst sie sich in zersetzter Gestalt ruhig auf. H. ROSE (*Pogg.* 40, 75).

			H. ROSE.
9Hg	900	78,85	78,89 bis 79,69
6O	48	4,21	
P	31,4	2,75	2,95
$3NO^5$	162	14,19	
$Hg^3P + 3(2HgO,NO^5$	1141,4	100,00	

H. *Salpetersaures Quecksilberoxyd - Schwefelquecksilber.* — Man leitet Hydrothiongas in unzureichender Menge durch salpetersaure Quecksilberoxydlösung, wäscht mit kaltem Wasser nicht zu lange aus, und trocknet. Bei zu langem Auswaschen tritt durch anfangende Zersetzung eine gelbliche Färbung ein. — Der weifse Niederschlag gibt beim Erhitzen in einer Glasröhre salpetrige Dämpfe, Schwefelsäure, viel Quecksilber und wenig Schwefelquecksilber. In Wasser vertheilt, wird er durch eingeleitetes Hydrothiongas völlig in Schwefelquecksilber und [536] wässrige Salpetersäure zersetzt. — Unter kaltem wässrigen kohlensauren Kali oder Natron wird er allmälig gelb, dann schwarz, unter kochendem sogleich schwarz. — In heifser Salpetersalzsäure löst er sich unter Zersetzung und Bildung von Schwefelsäure. — Selbst mit kochendem Vitriolöl entwickelt er keine salpetrige Dämpfe; auch durch kochende concentrirte Salz- oder Salpeter-Säure wird er nicht zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 13, 67).

			H. Rose.
3Hg	300	76,14	76,35
O	8	2,03	
2S	32	8,12	7,78
NO^5	54	13,71	12,80
$2HgS + HgO,NO^5$	394	100,00	

I. *Salpetersaures Quecksilberoxyd - Iodquecksilber.* — 1. Man mischt kochend salpetersaure Quecksilberoxydlösung und wässriges Iodkalium, filtrirt, dampft ab, und erkältet zum Krystallisiren. Liebig (*Schw.* 49. 255). — 2. Man fügt zu salpetersaurer Quecksilberoxydlösung von 1,35 spec. Gew., die mit soviel Salpetersäure versetzt ist, dass sie sich durch Wasser nicht trübt, in der Siedhitze Iod im Ueberschuss. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer perlglänzenden Krystallmasse. Preuss. — 3. Man löst in der kochenden salpetersauren Quecksilberoxydlösung Iodquecksilber und lässt zum Krystallisiren erkalten. Preuss (*Ann. Pharm.* 29, 326). — 4. Man löst Halb-Iodquecksilber (oder Einfach-Iodquecksilber, wobei sich die Hälfte des Iods verflüchtigt) in heifser Salpetersäure, wobei sich Stickoxyd entwickelt, und lässt erkalten. Souville (*J. Pharm.* 26, 474). $3Hg^2J + 4NO^5 = 3(HgJ + HgO,NO^5) + NO^2$. — Die Krystalle werden blofs zwischen Fliefspapier ausgepresst, da sie beim Waschen mit Wasser oder Weingeist zersetzt werden würden.

Weifse perlglänzende Schuppen und Nadeln. Preuss, Souville. Liebig erhielt rothe Schuppen [vielleicht durch beigemengtes freies Iodquecksilber gefärbt]. — In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt die Verbindung, gibt salpetrige Dämpfe, sublimirtes Iodquecksilber und zurückbleibendes Quecksilberoxyd. — Wässriges Ammoniak oder Kali bilden damit, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, Verbindungen von Iodquecksilber mit Iod-Ammonium oder -Kalium. Preuss. — Wasser zersetzt die Verbindung vollständig in Iodquecksilber und sich lösendes salpetersaures Quecksilberoxyd. Ist das Wasser mit etwas Salpetersäure versetzt, dass kein basisch-salpetersaures Oxyd beim Iodquecksilber bleibt, so erhält man von 100 Th. der Verbindung 64 Th. Iodquecksilber, und eine Lösung, welche mit Hydrothion 30,33 Th. Schwefelquecksilber liefert [also 28,24 Th. Oxyd hält]. Preuss. — Auch Weingeist, selbst der von 40° Bm., zersetzt die Verbindung. Souville.

Berechnung nach Souville. $HgJ + HgO,NO^5$.			Berechnung nach Preuss. $2HgJ + 2HgO,NO^5$.			Preuss.
HgJ	226	58,25	2HgJ	452	62,60	64,00
HgO	108	27,83	2HgO	216	29,92	30,33
NO^5	54	13,92	NO^5	54	7,48	
	388	100,00		722	100,00	

[537] Preuss nimmt noch 2 At. Wasser in der Verbindung an, doch ist dieses nach seiner eigenen Analyse unzulässig.

K. *Quecksilberoxyd-Ammoniak.* — Man digerirt Quecksilberoxyd mit wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme. Proust. — Hierzu dient durch Kali aus der Sublimatlösung gefälltes, gewaschenes und getrocknetes Quecksilberoxyd; man kann das Ammoniak einige Tage in der Kälte einwirken lassen, oder zum Kochen erhitzen. Kane (*Pogg.* 42, 383; auch *Ann. Pharm.* 18, 303). 108 Th. Oxyd nehmen hierbei um 14,7 Th. an Gewicht zu. Guibourt.

Hellgelbes Pulver, Proust, Plantamour, gelbweifs, Kane; färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth, Kane. — verpufft auf glühenden Kohlen, doch schwächer als Knallgold. Proust, Kane. Entwickelt,

in einer Röhre behutsam erhitzt, viel Ammoniak, Stickgas und Wasser, später Sauerstoffgas und Quecksilberdampf. So lange die Verbindung nicht völlig zersetzt ist, erscheint die Masse, während sie heifs ist, braunroth, und beim Erkalten wieder gelbweifs. KANE. — Bei der Digestion des Quecksilberoxyds mit Ammoniak löst sich etwas Quecksilber; das gebildete weifse Quecksilberoxyd. — Ammoniak löst sich schnell in warmer Salzsäure; auch vollständig in grofsen Mengen warmen wässrigen kohlensauren Ammoniaks. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 48).

			KANE.
NH^3	17	4,74	4,10
3 Hg	300	83,57	83,68
3 O	24	6,68	6,60
2 HO	18	5,01	5,62
NH^3,3HgO + 2 Aq	359	100,00	100,00

Leitet man über das gelbe Quecksilberoxyd-Ammoniak bei 150° trocknes Ammoniakgas, so verwandelt es sich in ein zimmtbraunes Pulver; dieses auf Platinblech erhitzt, verbreitet sich darauf, und verwandelt sich unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak in rothes Oxyd. Mit Salpetersäure bis zur Trockne abgedampft, liefert es unter schwacher Gasentwicklung ein weifses unlösliches Pulver, welches sich wie die Verbindung von KANE; $Hg,NH^2 + 3HgO,2NO^5$ verhält. PLANTAMOUR (*N. Bibl. univers.* 32, 339; auch *Ann. Pharm.* 40, 120).

[Nach MILLON ist die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd entstehende Verbindung Quecksilberoxyd-Quecksilberamid von der Formel $3HgO,HgNH^2,HO + 2Aq$. Im Vacuum über Vitriolöl verliert die Verbindung 2 At. Wasser, wird braun und verändert sich dann an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter. Zwischen 100 und 130° verliert sie noch 1 At. Wasser. Die gelbe gewässerte Verbindung zieht Kohlensäure aus der Luft an und wird weifs. Sie verhält sich wie eine starke Base; sie treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Verdünnte Kalilauge hat keine Wirkung darauf, erst beim Kochen mit starker Kalilauge tritt eine Zersetzung ein. Die trockne braune Verbindung zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in Stickgas, metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd [wo bleibt der Wasserstoff?]. Sie verbindet sich in bestimmten Verhältnissen mit Kohlensäure, Salpeter-, Schwefel- und Oxalsäure; die dabei entstehenden Salze lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

Die wasserfreie Basis	$3HgO,HgNH^2$		
Ueber Vitriolöl getrocknet	—	—	+ HO
Gewässert	—	—	+ HO + 2 Aq
Kohlensaures Salz bei 150°	—	—	+ CO^2
Gewässert	—	—	+ CO^2 + Aq
Oxalsaures Salz	—	—	C^2O^3
Schwefelsaures Salz	—	—	SO^3
Salpetersaures Salz	—	—	NO^5 + Aq
Bromsaures Salz	—	—	BrO^5
Chlorverbindung	$2HgO,HgCl + HgNH^2$		
Iodverbindung	$2HgO,HgJ + HgNH^2$		W.]

L. *Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.* — Schon von KIRCHOFF erhalten. — Fein vertheiltes Quecksilberoxyd löst sich in warmem, mäfsig concentrirten unterschwefligsauren Ammoniak unter Wärmeentwicklung. Weingeist scheidet aus der Lösung das Salz in farblosen Säulen aus. Diese sind so leicht zersetzbar, dass sich ihnen schon beim Sammeln Zinnober beimengt [unter Bildung von Schwefelsäure?]; am Lichte werden sie schnell grau. Ihre wässrige Lösung setzt

beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber ab, bei ruhigem Stehen gewöhnlich Zinnober. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 318).

		Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
$4NH^3$		68	14,47	14,14
HgO		108	22,98	23,94
$5S^2O^2$		240	51,06	
$6HO$		54	11,49	
$4(NH^4O,S^2O^2) + HgO,S^2O^2 + 2Aq$		470	100,00	

[538] M. *Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxydul-Halb-Amidquecksilber?* — Einfach-schwefelsaures Quecksilberoxydul verwandelt sich bei ber Behandlung mit wässrigem Ammoniak in ein dunkelgraues Pulver, welches zu sein scheint: $3Hg^2O,SO^3 + Hg^2,NH^2$. — Hierbei gehen von 992 Th. (4 At.) schwefelsaurem Quecksilberoxydul höchstens 116,6 (beinahe 3 At.) Schwefelsäure in die Flussigkeit über, und das erhaltene graue Pulver beträgt wenigstens 823,7 Th. (fast 1 At.). — $4(Hg^2O,SO^3 + 4NH^3) = (Hg^2,NH^2 + 3Hg^2O,SO^3) + 3(NH^3,SO^3) + HO$. — Das graue Pulver entwickelt beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, schweflige Säure, Sauerstoffgas und Quecksilber. Das daraus zu erzeugende Ammoniak beträgt nie über 3 Procent. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 283).

Berechnung nach KANE.		
$2Hg$	200	22,73
NH^2	16	1,82
$3Hg^2O$	624	70,91
SO^3	40	4,54
	880	100,00

N. *Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd-Einfach-Amidquecksilber.* — *Ammoniak-Turbith.* — Von FOURCROY zuerst erhalten, von KANE seiner Zusammensetzung nach erkannt. — 1. Durch Behandlung des einfach-schwefelsauren Quecksilberoxyds mit wässrigem Ammoniak. Zuerst entsteht etwas gelbes drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd, aber allmälig ist Alles in ein weifses Pulver verwandelt; Siedhitze beschleunigt den Vorgang, gibt aber dasselbe Product. — 592 Th. (4 At.) schwefelsaures Quecksilberoxyd treten an das kochende Ammoniak 119,8 Th. (3 At.) Schwefelsäure ab, und liefern 469,5 (fast 1 A.) Ammoniak-Turbith. KANE. Dampft man die ammoniakalische Flüssigkeit langsam ab, oder mischt sie mit Wasser, so fällt etwas von dieser Verbindung nieder. ULLGREN. — 2. Man digerirt drittelschwefelsaures Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak, bis das Ungelöste weifs geworden ist. Hierbei entsteht zugleich lösliches schwefelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. $2(3HgO,SO^3) + 3(NH^3,SO^3) = (Hg,NH^2 + 3HgO,SO^3) + 2(NH^3,SO^3 + HgO,SO^3) + HO$. ULLGREN. — Schweres weifses Pulver, KANE; nach dem Trocknen etwas gelblich, ULLGREN. Dasselbe bräunt sich beim Erhitzen, und lässt, unter Entwicklung von viel Wasser und Stickgas und einer Spur Ammoniak, schwefelsaures Quecksilberoxydul. [Es müssten auch 2 At. Quecksilber frei werden: $HgNH^2 + 3HgO,SO^3 = Hg^2O,SO^3 + 2Hg + 2HO + N$]. — Hydrothiongas, durch das in Wasser vertheilte Pulver geleitet, erzeugt Schwefelquecksilber und eine ganz neutrale Lösung von schwefelsaurem Ammoniak. Man erhält 96,58 Proc. Schwefelquecksilber und durch Abdampfen der Lösung 13,5 Proc. schwefelsaures Ammoniak, worin 3,48 Ammoniak, 8,18 Schwefelsäure und 1,84 Wasser. KANE. — Das Pulver löst sich in Wasser einer Spur nach; es löst sich in Salz- oder Salpeter-Säure. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 228).

— Es entwickelt mit Hydrothion-Kali, nicht mit Aetzkali, Ammoniak. Es gibt mit Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe eine Lösung, welche Ammoniak hält. ULLGREN (*Pogg.* 42, 395).

[539]

			KANE.
4 Hg	400	83,34	83,43
NH^2	16	3,33	3,27
3 O	24	5,00	
SO^3	40	8,33	8,25
$Hg,NH^2 + 3 HgO,SO^3$	480	100,00	

Statt des nicht für sich bekannten Amidquecksilbers kann man in dieser, so wie in mehreren der folgenden Verbindungen auch Stickstoffquecksilber annehmen, welches man für sich darstellen kann. Hiernach ist die Formel der vorstehenden Verbindung: $Hg^3N + HgO,SO^3 + 2 Aq$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 85). [Bei der vorhergehenden Verbindung M, wenn anders ihre Zusammensetzung richtig bestimmt ist, geht diese Umsetzung der Formel nur bei der Annahme eines Hg^6N an.]

O. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.* — Eine möglichst neutrale Lösung des schwefelsauren Quecksilberoxyds gibt mit der des schwefelsauren Ammoniaks einen weifsen Niederschlag. FOURCROY (*Ann. Chim.* 14, 34). — Auch die Lösung des schwefelsauren Quecksilberoxyds in Vitriolöl (nicht die des salz- oder salpeter-sauren Oxyds in Wasser) wird durch schwefelsaures Ammoniak weifs gefällt. GM. — Quecksilberoxyd löst sich in kaltem wässrigen schwefelsauren Ammoniak, und wird daraus durch Ammoniak nicht gefällt. Bei Anwendung von Quecksilberoxydul ist Erhitzung nöthig, und es scheidet sich Quecksilber aus. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 70).

[HIRZEL (*Zeitschr. f. Pharm.* 1850, 17) erhielt das Salz in grofsen Krystallen des 2- u. 1-gliedrigen X-Systems, indem er 1 At. trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd in warmer Schwefelsäure auflöste, die Lösung mit der Lösung von 1 At. schwefelsaurem Ammoniak digerirte und kochendes Wasser zusetzte, bis eine bleibende Trübung eintrat und dies langsam erkalten liefs. Die Krystalle werden am Lichte schwarz. HIRZEL meint, dass diesen Krystallen Ammoniak-Turpith beigemengt gewesen, doch stimmen seine Analysen untereinander schlecht überein. W.]

P. *Halb-Iodquecksilber-Ammoniak.* — Unter kaltem wässrigen Ammoniak verwandelt sich Halb-Iodquecksilber in ein schwarzes Pulver, welches schon beim Trocknen fast alles Ammoniak verliert. — Beim Kochen mit Ammoniak erhält man ein schwärzliches, mit viel Quecksilberkügelchen gemengtes Pulver und eine Flüssigkeit, aus welcher Iod-Quecksilberammonium anschiefst. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 184).

Q. *Einfach-Iodquecksilber-Ammoniak.* — a. *Einfach-saures.* — 100 Th. Einfach-Iodquecksilber absorbiren 7,01 Th. Ammoniak. Die schmutzig-weifse Verbindung verliert das Ammoniak an der Luft in einigen Stunden, und erhält damit wieder die rothe Farbe des Iodquecksilbers. H. ROSE (*Pogg.* 20, 161).

			H. ROSE.
NH^3	17	7,00	6,55
HgJ	226	93,00	93,45
NH^3,HgJ	243	100,00	100,00

b. *Zweifach-saures.* — 1. Einfach-Iodquecksilber färbt sich unter concentrirtem Ammoniak weifs, und löst sich dann unter Rücklassung eines rothbraunen Pulvers (der folgenden Verbindung R); die Lösung setzt beim Verdunsten an der Luft Nadeln von Q, b ab, wäh-

rend Hydriodammoniak gelöst bleibt. CAILLOT u. CORRIOL (*J. Pharm.* 9, 381; auch *Schw.* 39, 379). — 2. Lässt man das Ammoniak nur so lange einwirken, bis das Iodquecksilber in ein weifses Pulver verwandelt ist, so ist dieses dieselbe Verbindung. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 170). — 3. Man fällt die Lösung des Einfach-Iodquecksilbers in wässrigem Schwefel-Antimon, -Kalium oder -Natrium durch Ammoniak. RAMMELSBERG.

[540] Nach (1) kleine weifse Nadeln, CAILLOT u. CORRIOL, nach (2 u. 3) weifses Krystallpulver. — Die Verbindung verliert an der Luft schnell ihr Ammoniak, so dass Einfach-Iodquecksilber bleibt; noch schneller unter Wasser oder verdünnten Säuren. CAILLOT u. CORRIOL, RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
NH^3	17	3,62	3,614
2HgJ	452	96,38	95,540
HO	.	.	0,846
NH^3,2HgJ	469	100,00	100,000

R. *Quecksilberoxyd-Iod- und Amid-Quecksilber* oder *gewässertes Iod- und Stickstoff-Quecksilber.* — $Hg,NH^2 + HgJ + 2HgO$, oder $Hg^3N,HgJ + 2Aq$. — 1. Erwärmt man das Iodquecksilber mit sehr überschüssigem concentrirten Ammoniak, so färbt es sich zwar anfangs heller roth und fast weifs, dann aber schnell, schon bei 60° braun, und wird beim Kochen dunkel, dem Mineralkermes ähnlich. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt Nadeln von Q, b ab, und behält Hydriodammoniak nebst etwas Iodquecksilber gelöst. — $4HgJ + 4NH^3 + 2HO = 3(NH^3,HJ) + (Hg,NH^2 + HgJ + 2HgO)$. — Um die braune Verbindung rein zu erhalten, decanthire man das Ammoniak kochend, ehe es Krystalle absetzt, und erhitze den Rücksand noch 5 bis 7mal mit frischem Ammoniak zum Kochen, bis die decanthirte Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr gibt, sonst bleibt der braunen Verbindung etwas von der weifsen Verbindung Q, b beigemengt. — 2. Man leitet über Quecksilberoxyd-Iodquecksilber bei 180° Ammoniakgas. Hierbei bildet sich Wasser. — $HgJ,3HgO + NH^3 = (Hg,NH^2 + HgJ + 2HgO) + HO$. — 3. Man digerirt die, in ihrer Zusammensetzung ganz entsprechende, gelbe Chlorverbindung, welche beim Auswaschen des weifsen Präcipitats entsteht, mit 1 At. wässrigem Iodkalium. $(Hg,NH^2 + HgCl + 2HgO) + KJ = (Hg,NH^2 + HgJ + 2HgO) + KCl$.

Braunes Pulver, oft ins Purpurrothe. — Verliert, bis zu 128° erhitzt, blofs etwas hygroskopisches Wasser.

			RAMMELSBERG.
4Hg	400	71,69	72,09
N	14	2,51	2,66
2H	2	0,36	
J	126	22,58	
2O	16	2,86	
	558	100,00	

Schmilzt bei stärkerem Erhitzen in einer Retorte bei abgehaltener Luft zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, entwickelt dann, unter lebhaftem Fulminiren mit blauem Lichte, aufser wenig Wasser, Quecksilber, Iodquecksilber, Ammoniak und Stickgas, und lässt keinen Rückstand. — Entwickelt beim Erhitzen mit wässrigem Schwefelbaryum allen Stickstoff in Gestalt von Ammoniak. Dieses beträgt 3,24 Pro-

cent. — In warmem wässrigen Iodkalium löst es sich unter Ammoniakentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche aufser Iod-Quecksilberkalium freies Kali hält. $(Hg,NH^2 + HgJ + 2HgO) + 7KJ + HO = 4(KJ,HgJ) + NH^3 + 3KO$. — In einem Strom von salzsaurem Gas [541] färbt es sich bei 100° stellenweise gelb und entwickelt weifse Nebel; steigt die Hitze bis zum Schmelzen und Verdampfen, so sublimirt sich Einfach-Iodquecksilber-Ammoniak, Einfach-Chlorquecksilber, Salmiak und Hydriod-Ammoniak. Wasserbildung lässt sich nicht deutlich wahrnehmen. — Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in erwärmter Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt ist, beim Erkalten rothe Krystalle von Iodquecksilber und zugleich gelbe Krystalle von Chlorquecksilber-Iodquecksilber absetzt. — Kochende Kalilauge wirkt nicht zersetzend und entwickelt kein Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 173).

S. *Iodquecksilber-Hydriodammoniak* oder *Iodquecksilber-Ammonium*. — Die wässrige Lösung von 144 Th. (1 At.) Hydriodammoniak löst in der Hitze 683 Th. (3 At. 3 . 226 = 678) Einfach-Iodquecksilber. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil desselben wieder ab, und die übrige Flüssigkeit liefert dann viel gelbe Nadeln des zweifach-sauren Salzes. — Dieselben sind luftbeständig. Sie verlieren im Vacuum 3,8 Proc. Wasser und färben sich pomeranzengelb. Sie schmelzen bei gelinder Hitze zu einer Flüssigkeit, welche unter Kochen ungefähr 3 Proc. Wasser entwickelt, dicklicher und dunkelroth wird, und beim Erkalten zu wasserfreien Krystallen erstarrt, welche mit der Zeit die rothe Farbe des Iodquecksilbers annehmen. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sich ein Theil des Salzes unzersetzt; der andere zerfällt in Iod, Iodquecksilber und andere Producte. — Wasser scheidet aus den Krystallen 40 Proc. Iodquecksilber ab, so dass die Lösung auf 1 At. Hydriodammoniak nicht mehr ganz 1 At. Iodquecksilber hält. Beim Abdampfen und Erkälten dieser Lösung erhält man wieder Krystalle des zweifach-sauren Salzes, so dass in der Mutterlauge überschüssiges Hydriodammoniak bleibt. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 345).

	Trocken.			Krystallisirt.		BOULLAY.
NH^3,HJ	144	24,16	NH^3,HJ	144	23,45	24,3
$2HgJ$	452	75,84	$2HgJ$	452	73,62	71,9
			$2HO$	18	2,93	3,8
$NH^3,HJ + 2HgJ$	596	100,00	$+ 2Aq$	614	100,00	100,0

T. *Bromquecksilber-Ammoniak*. — Kaltes Einfach-Bromquecksilber nimmt in der Kälte kein Ammoniakgas auf; aber darin gelinde geschmolzen, dann abgekühlt, absorbirt es 3,41 Proc., also weniger als $^1/_2$ At. Ammoniak. Doch gab der Versuch ohne Zweifel zu wenig Ammoniak, weil etwas Bromquecksilber verdampfen musste. H. ROSE (*Pogg.* 20, 160). — Wasser zieht aus der Verbindung Hydrobromammoniak und lässt ein gelbes Pulver, welches mit wässrigem Schwefelkalium, nicht mit Kalilauge, Ammoniak entwickelt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 248).

U. *Bromquecksilber-Amidquecksilber*. — Ammoniak fällt aus wässrigem Einfach-Bromquecksilber ein weifses Pulver, [542] nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Ammoniak löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Stickgas, Ammoniakgas, Wasserdampf und sich sublimirendes Halb-Bromquecksilber. LÖWIG. Bei sehr langsamem Erhitzen

gibt es viel Ammoniakgas, ohne Stickgas, dann ein Sublimat von $NH^3,2HgBr$, und als Rückstand $Hg^3N,2HgBr$. — $6(Hg,NH^2 + HgBr) = 3NH^3 + NH^3,2HgBr + 2(Hg^3N,2HgBr)$. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 455).

V. *Bromquecksilber-Hydrobromammoniak* oder *Bromquecksilber-Ammonium*. — Das Einfach-Bromquecksilber löst sich reichlich in wässrigem Hydrobromammoniak; kohlensaure Alkalien fällen aus der Lösung die Verbindung U. LÖWIG.

W. *Bromsaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak?* — Frischgefälltes bromsaures Quecksilberoxydul gibt mit überschüssigem Ammoniak einen schwarzen Körper und eine Flüssigkeit. — Der schwarze Körper behält beim Waschen und Trocknen an der Luft seine Farbe; er enthält 74,76 bis 75,02 Proc. Quecksilberoxydul und auch etwas metallisches Quecksilber; er entwickelt mit Kali nur einen Theil seines Ammoniaks, mit Schwefelkalium sämmtliches, 1,86 bis 2,22 Proc. betragend; er löst sich in Salzsäure unter heftiger Entwicklung von Brom und Chlor mit gelber Farbe; er verwandelt sich in erhitzter Salpetersäure in eine weifse unlösliche Verbindung, welche salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak zu sein scheint. — Die ammoniakalische Flüssigkeit lässt beim Stehen Quecksilber und bromsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak fallen; bei gelindem Verdunsten gibt sie Krystalle von bromsaurem Ammoniak, während die Mutterlauge Quecksilber hält. RAMMELSBERG.

X. *Bromsaures Quecksilberoxyd-Amidquecksilber* oder *gewässertes bromsaures Quecksilberoxyd-Stickstoffquecksilber*. — $HgNH^2 + 3HgO,BrO^5$ oder $Hg^3N + HgO,BrO^5 + 2Aq$. — Entsteht beim schwachen Uebersättigen des wässrigen bromsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniak als ein gelbweifser, sich langsam absetzender Niederschlag. Das Filtrat hält bromsaures Ammoniak. — Derselbe detonirt beim Erhitzen in einer Glasröhre auch bei kleinen Mengen heftig, unter Zerschmetterng der Röhre und Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Beim Kochen mit wässrigem Schwefelkalium oder Iodkalium entwickelt er 3,335 Proc. Ammoniak, beim Kochen mit Kalilauge nur eine Spur. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 82).

			RAMMELSBERG.
4Hg	400	71,63	71,52
N	14	2,51	2,75
2H	2	0,36	
3O	24	4,30	
BrO^5	118,4	21,20	
	558,4	100,00	

Y. *Halb-Chlorquecksilber-Ammoniak*. — Sublimirtes Kalomel absorbirt, unter völliger Schwärzung, sehr wenig Ammoniak; auf nassem Wege erhaltenes nimmt 7,38 Proc. auf, und bildet ein schwarzes Pulver, welches sowohl beim Aussetzen an die Luft, als bei gelindem Erhitzen alles Ammoniak verliert und wieder weifs wird, und sich bei stärkerem [543] Erhitzen als reines Kalomel sublimirt. H. ROSE (*Pogg.* 20, 158).

			H. ROSE.
NH^3	17	6,74	6,87
Hg^2Cl	235,4	93,26	93,13
NH^3,Hg^2Cl	252,4	100,00	100,00

Z. *Halb-Chlorquecksilber-Halb-Amidquecksilber*. — Kalomel verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak in ein, in feuchtem Zustande

schwarzes, in trocknem Zustande dunkelgraues Pulver. In der ammoniakalischen Flüssigkeit findet sich die Hälfte des Chlors vom Kalomel. KANE.

			KANE.
4 Hg	400	88,61	88,33
NH^2	16	3,55	3,36
Cl	35,4	7,84	7,95
$Hg^2,NH^2 + Hg^2Cl$	451,4	100,00	99,64

In einer Glasröhre erhitzt, gibt es zuerst eine Spur Wasser nebst viel Stick- und Ammoniak-Gas, hierauf, unter Erglimmen, ein Sublimat von Kalomel und Quecksilber. [Etwa so: $3(Hg^2,NH^2 + Hg^2Cl) = 6Hg + 3Hg^2Cl + 2NH^3 + N$.] — Es verändert sich nicht beim Erhitzen an der Luft auf 82°, oder bei längerem Kochen mit Wasser oder Ammoniak. — Beim Kochen mit wässrigem Iodkalium entwickelt es allen Stickstoff in Gestalt von Ammoniak, mit Kalilauge nur einen Theil. KANE (*Phil. Mag. J.* 11, 504; auch *Pogg.* 42, 330; auch *Ann. Pharm.* 18, 298). — Leitet man über das, zuvor bei 100° an der Luft getrocknete Pulver salzsaures Gas, so verwandelt es sich, ohne eine Spur wässrige Salzsäure zu bilden (wodurch die Abwesenheit von Sauerstoff dargethan wird), in ein weifses Gemisch von Halb-Chlorquecksilber und Salmiak. ULLGREN (*Pogg.* 42, 392). $Hg^2,NH^2 + Hg^2Cl + 2HCl = 2Hg^2Cl + NH^3,HCl$. Hiernach müssen 451,4 Th. (1 At.) der Verbindung 524,2 Th. weifses Gemisch liefern; ULLGREN erhielt 523,8 Th., was der Analyse von KANE völlig entspricht, und beweist, dass Amid, und nicht Ammoniak, in der Verbindung enthalten ist.

AA. *Einfach-Chlorquecksilber-Ammoniak.* — 1. Man setzt erhitzten Aetzsublimat einem Strom von Ammoniakgas aus. In der Kälte wird das Ammoniak sehr langsam absorbirt, in 2 Tagen 5,75 Procent; aber gelinde geschmolzen, dann abgekühlt, nimmt der Sublimat sogleich 6,8 Proc. auf. H. ROSE. GROUVELLE fand schon früher, dass 2 At. Aetzsublimat 1 At. Ammoniak aufnehmen. — 2. Man destillirt Quecksilberoxyd mit Salmiak. MITSCHERLICH.

Die Verbindung gleicht dem Aetzsublimat, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich in Tropfen, gleich diesem, ohne beträchtlichen Ammoniakverlust. Sie löst sich nicht in Wasser, wird aber bei längerem Kochen damit gelblich; auch in Kalilauge färbt sie sich blassgelb. H. ROSE (*Pogg.* 20, 158). — Sie löst sich in Wasser als Alembrothsalz, während unschmelzbarer weifser Präcipitat bleibt. KANE. $2(NH^3,2HgCl) = (Hg,NH^2 + HgCl) + (2HgCl + NH^4Cl)$. — Sie löst sich theilweise in Wasser, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd-Ammoniak [?], von welchem sich aus der Lösung noch ein Theil durch Kali fällen lässt. GROUVELLE (*Schw.* 33, 433).

[544]

			H. ROSE.
NH^3	17	5,91	6,37
2 HgCl	270,8	94,09	93,63
$NH^3,2HgCl$	287,8	100,00	100,00

Lässt sich auch betrachten als $HgAd,HCl + HgCl$, KANE, — oder, 2mal genommen, als $Hg,NH^2 + 3HgCl + NH^4Cl$, — oder, 3mal genommen, als $Hg^3N,HCl + 3HgCl + 2(NH^4Cl)$.

BB. *Chlorquecksilber-Amidquecksilber.* — Wurde früher nach HENNEL für eine Verbindung von 2 At. Quecksilberoxyd mit 1 Salmiak gehalten, bis KANE zeigte, dass hiervon 2 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff abzuziehen seien. — Wurde sonst mit der folgenden Verbindung unter dem Namen: *Weifser Präcipitat, Mercurius praecipitatus albus*, zusammenbegriffen, bis WÖHLER (*Ann. Pharm.* 26, 203) und KANE die Verschiedenheit der beiden Arten dar-

thaten. Der hier zu betrachtende lässt sich als *unschmelzbarer weifser Präcipitat* unterscheiden. Es gehört hierher der weifse Präcipitat der Badischen Pharmacopöe. — Man fällt wässrigen Aetzsublimat durch wenig vorherrschendes Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus, presst zwischen Papier aus, und trocknet bei gelinder Wärme. — $2HgCl + 2NH^3 = HgCl,HgNH^2 + NH^4Cl$. KANE. 272 Th. (2 At.) gelöster Aetzsublimat, durch wässriges Ammoniak gefällt, welches 34 Th. (2 At.) Ammoniak hält, liefern ein neutrales Filtrat, welches beim Abdampfen 1 At. Salmiak lässt. HENNEL (*Quart. J. of Sc.* 18, 297). — 270,8 Th. (2 At.) Aetzsublimat liefern 252,2 Th. (1 At. ist = 251,4) weifsen Präcipitat, und das Filtrat hält 35,2 Th. (1 At.) Chlor. KANE. 270,8 Th. Sublimat liefern 254,6 Th. gelind getrockneten weifsen Präcipitat. GEISELER (*N. Br. Arch.* 21, 147). — Man darf den flockigen Niederschlag nicht zu lange waschen, besonders nicht mit heifsem Wasser, sonst wird er gelblich durch Beimengung der Verbindung DD (III, 545). KANE. — Auch bei der Fällung des Aetzsublimats durch kohlensaures Ammoniak erhält man weifsen Präcipitat. DUFLOS. — Nach WINCKLER erhält man durch Schütteln von Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber mit concentrirtem Ammoniak ebenfalls weifsen Präcipitat. [Sollte diesem nicht Quecksilberoxyd-Ammoniak beigemengt sein?]

Weifses, ziemlich leichtes Pulver von erst erdigem, dann metallischem Geschmack. FOURCROY.

			KANE.	RIEGEL.	HENNEL.	FOURCROY.
2 Hg	200	79,56	78,60	78,85	74,08	75
N	14	5,57	6,37	6,35	5,24	
2 H	2	0,79				
Cl	35,4	14,08	13,85	13,86		
HO	.	. . .	0,58			
	251,4	100,00	99,40	99,06		

SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 12, 243; auch *N. Tr.* 13, 2, 161) erhielt, wohl weil er zu lange gewaschen hatte, wodurch sich viel gelbe Verbindung DD beimengte, 82 Proc. Quecksilber und nur 7,9 Proc. Chlor.

$Hg,NH^2 + HgCl$, KANE, oder $Hg^3N + HgCl + NH^4Cl$, RAMMELSBERG.

[Am einfachsten lässt sich diese Verbindung als Chlorammonium betrachten, worin 2 At. Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind: $N(H^2Hg^2)Cl$. W.]

[Nach R. WAGNER ist sie die Verbindung von Einfach-Chlorquecksilber mit Ammoniak, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Quecksilber vertreten ist: $HgCl + NHgH^2$. Dieser Ansicht entsprechend, lässt sich durch Behandeln des weifsen Präcipitats mit Amylmercaptan das Quecksilberamid in Amylamin verwandeln. (*J. pr. Chem.* 53, 378). L.]

Zersetzungen. Zerfällt noch vor dem Glühen ohne alle Schmelzung (doch unter gelblicher Färbung, GEISELER) in ein Sublimat von Kalomel, 93 Proc. betragend, und in ein Gemeng von 1 Maafs Stickgas und ungefähr 2 Maafs Ammoniakgas. KANE. $3(HgNH^2 + HgCl) = 3Hg^2Cl + N + 2NH^3$. Das Kalomel zeigt sich meistens durch das Ammoniak geschwärzt. KANE. — Erhitzt man sehr gelinde, so entwickelt sich zuerst viel Ammoniak ohne eine Spur von Stickgas; hierauf sublimirt sich Chlorquecksilber-Ammoniak [545] (durch seine Schmelzbarkeit vor dem Verdampfen von Kalomel unterscheidbar), und in der Retorte bleibt Chlorquecksilber-Stickstoffquecksilber, EE (III, 546) als rother Körper. $6(HgNH^2 + HgCl) = 3NH^3 + NH^3,2HgCl + 2(Hg^3N,2HgCl)$. E. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 454). — Entwickelt beim Erwärmen mit wässrigem Schwefelbaryum oder Iodkalium unter Bildung von Schwefel- oder Iod-Quecksilber allen Stickstoff als Ammoniak. KANE. — Auch die kochende gesättigte Lösung des Chlorkaliums oder Chlornatriums entwickelt Ammoniak, unter Auflösung von Aetzsublimat. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 182).

— Entwickelt mit Kali oder Kalk, unter gelblicher Färbung, blofs die Hälfte des Ammoniaks, welche es zu liefern vermöchte, und erzeugt das gelbe Pulver DD, nur etwas blasser. KANE. — Ammoniak ist ohne Wirkung, KANE. — Löst sich nicht im Wasser, sondern färbt sich damit gelblich, und wird durch kochendes Wasser in wenigen Minuten völlig in das citronengelbe Pulver DD umgewandelt, während Salmiak an das Wasser tritt. $2(HgNH^2 + HgCl) + 2HO = (HgNH^2 + HgCl + 2HgO) + NH^4Cl$. 502,8 Th. (2 At.) weifser Präcipitat geben beim Kochen mit Wasser 450,5 Th. (fast 1 At.) gelbes Pulver, und das Wasser hält 51,5 Th. (fast 1 At.) Salmiak gelöst. KANE (*Phil. Mag. J.* 8, 495; 11, 428; auch *Pogg.* 42, 367; auch *Ann. Pharm.* 18, 135 u. 288; auch *J. pr. Chem.* 8, 219). — Trocknes salzsaures Gas, über die zuvor bei 100° in einem Luftstrom oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknete Verbindung geleitet, welche zuerst auf 100°, dann etwas stärker erhitzt wird, verwandelt sie ohne alle Entwicklung von Wasser in ein geschmolzenes durchsichtiges Gemisch von Einfach-Chlorquecksilber und Salmiak. $(HgNH^2 + HgCl) + 2HCl = 2HgCl + NH^4Cl$. Hierbei sublimirt sich nur etwas Aetzsublimat und Salmiak, keine Spur wässriger Salzsäure. Dabei geben 251,4 Th. (1 At.) weifser Präcipitat 320,6 bis 323,5 des geschmolzenen Gemisches; dasselbe müsste nach der Berechnung 2 . 135,4 + 53,4 = 324,2 Th. betragen. Hierdurch wird KANE's Analyse bestätigt. ULLGREN (*Pogg.* 42, 385; auch *Ann. Pharm.* 26, 203). — Beim Kochen mit überschüssigem wässrigen Einfach-Chlorkupfer erhält man Braunschweiger Grün (III, 413 unten) und eine Lösung von Alembrothsalz. $3(HgNH^2 + HgCl) + 8CuCl + 6HO = 2(CuCl,3CuO) + 3(2HgCl,NH^4Cl)$. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 382). — Der weifse Präcipitat löst sich leicht in Salzsäure als Einfach-Chlorquecksilber und Salmiak, und in Schwefel- oder Salpeter-Säure als Einfach-Chlorquecksilber, und schwefelsaures oder salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniak. FOURCROY — Er löst sich leicht in wässriger Blausäure. HENNEL. — Er löst sich in warmem wässrigen salzsauren oder salpetersauren Ammoniak. BRETT.

⌈Er verhält sich nach KOSMANN beim Kochen mit verdünnten Säuren oder sauren Salzen auf folgende Weise: Wird er mit Wasser und einer zu seiner Auflösung hinreichenden Menge Schwefelsäure gekocht, so entstehen beim Abdampfen weifse blättrige Krystalle von der Zusammensetzung $2(HgO,SO^3) + NH^4Cl + HgCl$; die Mutterlauge hält schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Quecksilberoxyd. Aether entzieht den Krystallen den Gehalt von Einfach-Chlorquecksilber; Wasser färbt sie gelblich, indem sich ein basisches schwefelsaures Salz bildet. — Mit Salpetersäure stark angesäuertes Wasser wirkt auf ihn in der Kälte nur wenig ein; in der Wärme wird er gelöst; die Flüssigkeit gibt beim Abdampfen zuerst reichlich weifse blättrige silberglänzende Krystalle von $4HgCl + NH^4O,NO^5$, denen Aether viel Einfach-Chlorquecksilber entzieht, und welche in Wasser unlöslich sind. Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge krystallisiren kleine metallglänzende schiefe Säulen, die ein Gemenge von Einfach-Chlorquecksilber und viel salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak sind. — Gleiche Theile Präcipitat, Chlornatrium und Salzsäure geben, mit der 15fachen Menge Wasser erwärmt, eine Lösung, aus welcher beim Eindampfen zuerst Chlornatrium krystallisirt, und darauf metallglänzende vierseitige Blättchen, die in Wasser löslich sind und aus $4HgCl + NH^4Cl + 4NaCl$ bestehen. — Präcipitat mit der doppelten Menge zweifach-oxalsauren Kali's und einer hinreichenden

Menge Wasser gekocht, lässt einen unlöslichen Rückstand von oxalsaurem Quecksilberoxydul, indem sich Kohlensäure entwickelt; aus der Lösung fällt bei directer Einwirkung der Sonnenstrahlen sogleich Halb-Chlorquecksilber. — Mit der dreifachen Menge zweifach-tartersaurem Kali und einer hinreichenden Menge Wasser gekocht entwickelt er Kohlensäure und aus der Lösung krystallisiren beim Eindampfen nacheinander verschieden aussehende Salze, deren Zusammensetzung noch nicht genügend ermittelt ist. — Beim Kochen des Präcipitats mit Essigsäure entwickelt sich Kohlensäure und Halb Chlorquecksilber scheidet sich aus; die Lösung gibt beim Eindampfen gelbe krystallische Krusten, die sich am Lichte leicht schwärzen und 72,9 Quecksilber und 13,0 Chlor enthalten und *sechstel-essigsaures Chlorquecksilberamid* + 12 Aq sind. — Mit schwefelsaurem Chinin und sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, gibt er eine Lösung, welche undeutliche Krystalle liefert, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aus $12SO^3 + 6$Chinin $+ 2SO^3 + HgO,NH^4O + HgCl$ bestehen sollen (*N. J. Pharm.* 14, 312. *J. pr. Chem.* 46, 81. Ausz. *L. u. K. Jahresber.* 1847-48, 448). W]

CC. *Chlor- und Amid-Quecksilber mit Salmiak.* — *Schmelzbarer weifser Präcipitat.* — Der weifse Präcipitat oder *Mercurius praecipitatus albus* der Preufsischen, Hannoverschen, Londoner und mehrerer anderer Pharmakopöen. — 1. Man tröpfelt in ein kochendes wässriges Gemisch von Salmiak und Ammoniak so lange [546] Aetzsublimatlösung, als sich der Niederschlag wieder löst, und lässt zum Krystallisiren erkalten. Ist bisweilen mit einer kleinen Menge des unschmelzbaren weifsen Präcipitats BB verunreinigt. E. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 453). — 2. Man fällt in der Kälte eine wässrige Lösung von gleichen Theilen Aetzsublimat und Salmiak durch, nicht in zu grofsem Ueberschuss zuzufügendes, kohlensaures Natron oder Kali. Dieses ist die Bereitungsweise der Pharmakopöen. — 135,4 Th. (1 At.) Aetzsublimat, mit eben so viel Salmiak in Wasser gelöst, bedürfen zur vollständigen Fällung 260 Th. (beinahe 2 At. = 286,4) krystallisirtes kohlensaures Natron, und liefern 140,8 Th. gut getrockneten weifsen Präcipitat; die Flüssigkeit hält noch 2,03 Th. Quecksilber gelöst. GEISELER. [Zufolge KANE's Analyse sollten 135,4 Th. Sublimat, falls kein Quecksilber gelöst bliebe, 152,4 Präcipitat liefern.] Wendet man, statt 260 Th., 960 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron zur Fällung an, so ist der Niederschlag weniger rein weifs, und färbt sich beim Auswaschen auf dem Filter oberflächlich gelb, wird aber beim Auswaschen mit Salmiakwasser wieder weifs. Beim Fällen in der Wärme tritt bei überschüssigem kohlensauren Natron die gelbe Färbung des Niederschlags leichter ein. GEISELER (*N. Br. Arch.* 21, 147). Durch Fällung der Lösung von Salmiak und Aetzsublimat mittelst kohlensauren Ammoniaks erhält man denselben Körper. DUFLOS. — 3. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man den unschmelzbaren weifsen Präcipitat BB mit Salmiaklösung kocht. KANE. — Rothes Quecksilberoxyd wirkt auf kalte Salmiaklösung nicht ein; in erwärmter färbt es sich, wenn auf 108 Th. Oxyd 29,5 Th. Salmiak kommen, blassgelb, und bei 59 Th. Salmiak verwandelt es sich in weifsen Präcipitat. GEIGER (*Mag. Pharm.* 11, 153). Ist der Salmiak überschüssig, so entsteht schmelzbarer weifser Präcipitat. GM.

Nach (1) kleine Rhombendodekaeder, MITSCHERLICH, nach (2) weifses Pulver.

Schmilzt beim Erhitzen (zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, WÖHLER), unter Entwicklung von Stickgas und Ammoniakgas, und sublimirt sich dann theils als eine durchsichtige, gummiähnliche, theils als eine weifse undurchsichtige Masse, welche an Wasser Salmiak und Aetzsublimat abtritt, während Kalomel bleibt. War der Präcipitat vorher gut getrocknet, so liefert er hierbei keine Spur Wasser. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 380). Der Präcipitat verändert sich nicht bei 135°; bei 180° gibt er Ammoniak und ein weifses Sublimat, und bei 300° schmilzt er zu einer dünnen gelblichen Flüssigkeit. DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 311). — Unterbricht man die Erhitzung,

wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so erstarrt die dunkelgewordene Flüssigkeit zu einer rothbraunen faserigen Masse. KRUG u. VAHLE (*N. Br. Arch.* 27, 40). — Kochendes Wasser verwandelt diesen weifsen Präcipitat in dasselbe gelbe Pulver DD, wie den unschmelzbaren, nur dass es bei ersterem viel mehr Salmiak aufnimmt. KANE. — Säuren, auch concentrirte Essigsäure lösen den Präcipitat.

	A		KANE.		B		DUFLOS.	RIEGEL.
2Hg	200	65,62	65,81	3Hg	300	70,89	69,47	69,23
2N	28	9,19	8,96	N	14	3,31	3,24	3,16
6H	6	1,96	1,92	3H	3	0,71	0,69	0,68
2Cl	70,8	23,23	22,57	3Cl	106,2	25,09	24,30	24,23
	304,8	100,00	99,26		423,2	100,00	97,70	97,30

[547] Die, nach der Analyse von KANE aufgestellte, Berechnung A gibt entweder die Formel: $NH^3,HgCl$, oder $Hg,NH^2 + HgCl + NH^4Cl$, oder $Hg^3N + HgCl + 3(NH^4Cl)$. Nach dem analogen Verhalten dieser Verbindung mit dem unschmelzbaren weifsen Präcipitat ist eine der 2 letzteren Formeln vorzuziehen. — [Die einfachere Formel $N(H^3Hg)Cl$, wonach die Verbindung als Salmiak angesehen wird, worin 1 At. Wasserstoff durch Quecksilber vertreten ist, macht die Analogie noch deutlicher, welche zwischen ihr und dem unschmelzbaren Präcipitat BB stattfindet, welcher, wie schon bemerkt, durch die Formel $N(H^2Hg^2)Cl$ ausgedrückt werden kann. W.] — Entweder gibt es noch eine dritte Art von weifsem Präcipitat, welcher die Analysen von DUFLOS und RIEGEL entsprechen, oder es hat bei diesen ein Versehen stattgefunden.

DD. *Quecksilberoxyd-Chlor- und Amid-Quecksilber.* — $Hg,NH^2 + HgCl + 2HgO$. — Man kocht den unschmelzbaren oder den schmelzbaren weifsen Präcipitat mit Wasser aus. 541,6 Th. (4 At.) Aetzsublimat, mit Ammoniak gefällt und gekocht, bis der Niederschlag völlig in das hellgelbe Pulver verwandelt ist, liefern 454 Th. (fast 1 At.) gelbes Pulver; die Flüssigkeit hält 102,3 (fast 3 At.) Chlor, nebst einer Spur Quecksilber. Auch kann man weifsen Präcipitat mit Kali auskochen. KANE. — Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man über, bei 100° getrocknetes $HgCl,3HgO$ bei 150° trocknes Ammoniakgas leitet. ULLGREN.

Hellgelbes, schweres Pulver, nach raschem Trocknen körnig. Das durch Kochen mit Kali erhaltene ist etwas blasser gelb, und verzischt etwas stärker bei raschem Erhitzen. KANE.

			KANE.
4Hg	400	85,58	86,23
N	14	2,99	3,60
2H	2	0,43	
Cl	35,4	7,58	7,77
2O	16	3,42	
	467,4	100,00	

$Hg,NH^2 + HgCl + 2HgO$. — Lässt sich auch betrachten als $Hg^3N + HgCl + 2HO$. RAMMELSBERG. [Oder als $NHg^4Cl + 2Aq$ dem Chlorammonium entsprechend. W.]

Gibt bei allmäligem Erhitzen Ammoniak, Stickgas und Wasser, hierauf ein, 94,01 Proc. betragendes, sublimirtes Gemeng von Kalomel und Quecksilber. Es bleibt kein Oxyd zurück. KANE. — Entwickelt mit wässrigem Schwefelkalium Ammoniakgas, unter Bildung von Schwefelquecksilber. ULLGREN. — Bräunt sich beim Erwärmen mit wässrigem Iodkalium unter Ammoniakentwicklung. KANE. Der sich hierbei bildende braune Körper ist die dem gelben Pulver entsprechende Iodverbindung (III, 538), und die Ammoniakentwicklung ist nur secundär, durch Einwirkung des überschüssigen Iodkaliums auf die braune Verbindung her-

vorgebracht. Auch die kochende gesättigte Lösung des Chlorkaliums oder Chlornatriums entwickelt mit dem gelben Pulver, unter Aufnahme von Quecksilber, Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 181). — Concentrirte Salpetersäure, welche durch Erhitzen von aller Untersalpetersäure befreit wurde, und daher beim Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak oder mit Aetzsublimat keine salpetrige Dämpfe entwickelt, erzeugt dieselben beim Erhitzen mit dem gelben Pulver. ULLGREN (*Pogg.* 42, 385). — Kochende Kalilauge entwickelt kein Ammoniak, wirkt nicht zersetzend, und ändert nur etwas die Farbe. KANE, ULLGREN. — Das gelbe Pulver löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Salz- oder Salpeter-Säure. KANE (*Pogg.* 42, 367).

[548] EE. *Chlorquecksilber-Stickstoffquecksilber, oder Chlor- und Stickstoffquecksilber.* — Bleibt zurück; wenn man unschmelzbaren weifsen Präcipitat in einer, in leichtflüssiges Metallgemisch eingesenkten Retorte sehr behutsam erhitzt, bis alles Ammoniak entwichen ist, und sich alles Chlorquecksilber-Ammoniak sublimirt hat, und bis ein wenig Kalomel sich zu sublimiren beginnt. vgl. (III, 542 bis 543).

Kleine rothe Krystallschuppen, dem Quecksilberoxyd ähnlich.

Zerfällt, über den Siedpunct des Quecksilbers erhitzt, in Stickgas und sich sublimirendes Kalomel und Quecksilber. $Hg^3N,2HgCl = N + Hg + 2Hg^2Cl$. — Löst sich in kochender Salzsäure ohne Gasentwicklung zu Salmiak und Aetzsublimat. $Hg^3N,2HgCl + 4HgCl = 5HgCl + NH^4Cl$. Kochendes Vitriolöl wirkt ähnlich. — Löst sich nicht und zersetzt sich nicht beim Kochen mit selbst concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter Schwefelsäure, mit Alkalien oder mit Wasser. E. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 453).

Berechnung nach MITSCHERLICH.

5Hg	500	85,50
N	14	2,39
2Cl	70,8	12,11
$Hg^3N,2HgCl$	584,8	100,00

FF. *Einfach-Chlorquecksilber-Salmiak, oder Einfach-Chlorquecksilberammonium.* — a. *Mit überschüssigem Salmiak.* — *Salz der Weisheit oder Wissenschaft, Sal Alembroth* der Alchemisten. — Wird gewöhnlich durch Auflösen gleicher Theile Aetzsublimat und Salmiak in Wasser und Abdampfen dargestellt. Hierbei kommen fast 3 At. Salmiak auf 1 At. Aetzsublimat. — Auch beim Kochen von Salmiaklösung mit Quecksilberoxyd, oder Quecksilberoxydul (hier unter Ausscheidung von Metall) bildet sich unter Ammoniakentwicklung eine Lösung von Aetzsublimat und Salmiak; eben so beim Kochen mit kohlensaurem Oxyd oder Oxydul, unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 70).

135,4 Th. (1 At.) Aetzsublimat lösen sich bei 15,6° in 136 Th. gesättigter Salmiaklösung. [Hierin sind nach KARSTEN (I, 900) ungefähr 37 Th. Salmiak anzunehmen, und es kommen hierbei ungefähr 3 At. Aetzsublimat auf 2 Salmiak.] Die so mit Aetzsublimat gesättigte Salmiaklösung löst jetzt noch etwas über 37 Th. Salmiak auf [dadurch entsteht das Verhältniss von 3 At. Aetzsublimat auf 4 At. Salmiak]. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 362).

Die Lösung von gleichen Theilen Aetzsublimat und Salmiak in Wasser gibt mit ätzenden und kohlensauren Alkalien weifsen Präcipitat. Auch Brunnenwasser, wenn es kohlensauren Kalk hält, fällt denselben, in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich. Zucker fällt daraus nicht in der Kälte, aber bei 87° Kalomel. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 29, 265; *Repert.* 36, 238). vgl. WINCKLER (*Repert.* 33, 196; 38, 255).

b. *Einfachsaures.* — $NH^4Cl,HgCl$. — 1. Die Lösung von gleichen Theilen Aetzsublimat und Salmiak liefert beim Abdampfen und Erkälten zuerst Krystalle von Salmiak, dann bei weiterem Abdampfen und Erkälten der Mutterlauge, neben Salmiak, auch Krystalle des Chlorsalzes, die mechanisch zu trennen und durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. SOUBEIRAN. [549] — 2. Man lässt die Auflösung von 1 At. [53,4 Th.] Salmiak und 1 At. [135,4 Th.] Aetzsublimat in wenig kochendem Wasser erkalten, giefst die Mutterlauge von den Krystallen ab, welche überschüssigen Aetzsublimat halten, und verdunstet sie in der Darre zum Krystallisiren, und erhält dann noch aus der übrigen Mutterlauge durch Verdunsten an der Luft oder im Vacuum besonders schöne Krystalle. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 12, 184 u. 238; auch *N. Tr.* 13, 1, 201.)

Wasserhelle, lange, gerad abgestumpfte rhombische Säulen und Nadeln, bisweilen die Endkanten, oder die stumpfen Ecken abgestumpft. Sie sind luftbeständig, werden aber schon bei 40° undurchsichtig und verlieren bei 100° 5,5 Proc. Wasser. — Bis zur theilweisen Sublimation erhitzt, zerfällt das Salz in ein ammoniakreicheres Sublimat und einen quecksilberreicheren Rückstand.

Das Salz löst sich in 0,66 Th. Wasser von 10°, und fast in jeder Menge kochendem Wasser. Die kochende Lösung entwickelt einen Dampf von metallischem Geschmack. Sie wird durch wenig Hydrothion weifs, durch mehr schwarz gefällt; sie gibt mit Kali oder Natron unter Entwicklung von Ammoniak weifsen Präcipitat, wird aber durch Ammoniak nicht niedergeschlagen [sie wird weifs gefällt, GM.], und durch Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure nicht verändert. SOUBEIRAN. — Die Lösung von 135,4 Th. (1 At.) Aetzsublimat und 53,7 Th. (1 At.) Salmiak in 48 Th. (5⅓ At. Wasser ist bei ungefähr 41° flüssig, und setzt bei langsamem Erkalten gedrückte 4seitige Säulen ab; beträgt die Wassermenge 144 Th. (16 At.), so hat die Lösung 1,58 spec. Gew. und ist noch bei 13° flüssig. J. DAVY.

Trocken.			Krystallisirt.			SOUBEIRAN.
NH^3	17	9,00	NH^3	17	8,60	9,0
H	1	0,53	H	1	0,50	
Hg	100	52,97	Hg	100	50,56	51,2
2Cl	70,8	37,50	2Cl	70,8	35,79	36,2
			HO	9	4,55	5,5
	188,8	100,00		197,8	100,00	

c. *Zweifachsaures.* — 1. Man sublimirt ein Gemisch aus 53,4 Th. Salmiak und 270,8 Aetzublimat. J. DAVY. — 2. Man löst dasselbe in Wasser, und lässt krystallisiren. — Je nach den Umständen erhält man Krystalle des trocknen oder des einfach-gewässerten Salzes. KANE. — Die wasserfreie Verbindung schiefst in Rhomboedern an. KANE. Sie ist leicht schmelzbar, und gesteht beim Erkalten zu einer grauweifsen, schwach perlglänzenden Masse. Sie verdampft erst bei einer viel höheren Temperatur, als Salmiak oder Aetzsublimat für sich, und zwar unter einiger Zersetzung, so dass die sublimirte Masse Spuren von Kalomel und Salzsäure beigemengt enthält. J. DAVY.

Die gewässerten Krystalle sind lange seidenglänzende Nadeln. KANE. Sie haben dieselbe Form, wie das entsprechende [550] Kalisalz

(III, 558). MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 453). — Die Lösung von 1 At. der trocknen Verbindung in 8 At. Wasser ist bei 60° flüssig, und gesteht beim Erkalten in Nadeln; die in 16 At. Wasser bildet bei 29° eine Flüssigkeit von 1,98 spec. Gew. und erstarrt bei 13°. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 362).

Trocken.			Gewässert.		
NH^4Cl	53,4	16,47	NH^3	53,4	16,02
2HgCl	270,8	83,53	2HgCl	270,8	81,28
			HO	9	2,70
$NH^4Cl,2HgCl$	324,2	100,00	+Aq	333,2	100,00

GG. *Basisch-flusssaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.* — Das Einfach-Fluorquecksilber bildet beim Uebergiefsen mit wässrigem Ammoniak ein weifses basisches Doppelsalz. BERZELIUS.

HH. *Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.* — a. *Basisch.* — *Mercurius solubilis HAHNEMANNI, HAHNEMANNS lösliches Quecksilber.* — Man fällt sehr verdünntes salpetersaures Quecksilberoxydul, welches möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure und von salpetersaurem Quecksilberoxyd ist, in der Kälte unter fleifsigem Umrühren durch allmälig in unzureichender Menge zugesetztes, sehr verdünntes wässriges oder weingeistiges Ammoniak, bringt den Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, presst ihn zwischen Papier aus, und trocknet ihn im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur. — Schon die ersten kleinen Mengen Ammoniak fällen kein reines Oxydul, sondern mit eben so viel salpetersaurem Ammoniak verbundenes, wie die folgenden. C. G. MITSCHERLICH. (Nach SOUBEIRAN hält der erste Niederschlag blofs Oxydul mit etwas Salpetersäure und kein Ammoniak. Nach PAGENSTECHER ist der allererste Niederschlag, welchen sehr wenig Ammoniak erzeugt, heller, als der hierauf durch mehr Ammoniak hervorgebrachte; MITSCHERLICH bemerkte diesen Unterschied nie; sehr wenig Ammoniak färbt die Lösung dunkelbraun.) — Uebersättigt man die Quecksilberlösung mit Ammoniak, so hält das Filtrat basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak *), welches sich beim Verdunsten des Ammoniaks in Krystallen ausscheidet. PAGENSTECHER.

Hält die Quecksilberlösung Oxyd beigemischt, so fällt zugleich basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak nieder, welches die Farbe des Niederschlags blasser grau macht; bei überschüssiger Salpetersäure entsteht eine gröfsere Menge von salpetersaurem Ammoniak, welches, wenn es im Ueberschuss einwirkt, vermöge seiner gröfseren Affinität zum Quecksilberoxyd, als zum Quecksilberoxydul, einen Theil des Oxyduls im Niederschlage in Metall und Oxyd zersetzt, so dass sich dem Niederschlage Quecksilber und basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak beimengt. Aus demselben Grunde ist baldige Filtration nach der Fällung nöthig. C. G. MITSCHERLICH.

Wenn das Ammoniak auf einzelne Theile der Lösung im Ueberschuss einwirkt, so zersetzt es den hier erzeugten Niederschlag um so leichter, je concentrirter es ist, in Metall und sich in überschüssigem Ammoniak lösendes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches dann beim Vermischen mit der übrigen Flüssigkeit gefällt wird. C. G. MITSCHERLICH. Daher ist grofse Verdünnung des Ammoniaks, langsames Hinzugiefsen durch eine feine Spitze und beständiges starkes Umrühren nöthig. Auch halten PAGENSTECHER und PLEISCHL es für [551] nachtheilig, wenn das Ammoniak auf die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt, [wohl, weil es sich, als specifisch leichter, dann nicht so schnell

---

*) Was hier und an einigen andern Stellen nach der älteren Bezeichnung *basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak* genannt ist, möchte $HgNH^2 + 2HgO,NO^5$ sein.

mischt] und empfehlen daher, das Ammoniak durch einen Scheidetrichter einzugiefsen, dessen Schnabel zugleich zum Umrühren dient.

Fügt man soviel Ammoniak hinzu, dass die Salpetersäure gröfstentheils dadurch gesättigt wird, so färbt sich der anfangs fast schwarze Niederschlag immer heller grau, theils weil die Quecksilberlösung häufig von Haus aus Oxyd enthält, und daher bei weiterer Sättigung der Säure basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak absetzt; theils weil sich dasselbe Salz durch örtlich überwiegende Einwirkung des Ammoniaks erzeugt, anfangs in der saureren Flüssigkeit gelöst bleibt, und dann bei weiterem Ammoniakzusatz niederfällt. — Noch lange, ehe alkalische Reaction eintritt, findet nach C. G. Mitscherlich die Zersetzung in Metall und Oxyd statt; daher muss man einen grofsen Theil der Quecksilberlösung unzersetzt lassen. — Um die Menge des zuzufügenden Ammoniaks nicht zu überschreiten, untersucht man entweder, ob eine decanthirte oder abfiltrirte Probe mit frischem Ammoniak noch einen schwarzen Niederschlag gibt, oder man bestimmt im Voraus die Menge des Ammoniaks im Verhältniss zum angewandten salpetersauren Oxydul, wie dieses Pagenstecher, Plerschl u. A. empfehlen.

Um eine Quecksilberlösung zu erhalten, welche möglichst frei von Oxyd und überschüssiger Säure ist, schüttele man die durch kaltes Zusammenstellen von Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber erhaltenen und mit kaltem Wasser abgespülten Krystalle des zweidrittel- oder einfach-salpetersauren Quecksilberoxyduls (III, 528 u. 529) mit grofsen Mengen lauen Wassers, und giefse die Lösung vom zurückbleibenden gelben halbsauren Salze ab. Dieses lässt sich auch noch in lauem Wasser unter höchst behutsamem Zusatz von Salpetersäure lösen, sowie man auch sogleich die Krystalle des zweidrittel- oder einfach-sauren Salzes in Wasser unter Säurezusatz völlig lösen kann; hierbei wird aber meistens zuviel Säure angewandt, wenn man nicht nach jedesmaligem Zusatz einer kleinen Säuremenge längere Zeit schüttelt, um sich zu versichern, dass die Säure zur völligen Lösung des basischen Salzes noch nicht hinreichend ist. — Bei der Bereitungsweise der salpetersauren Quecksilberlösung nach Bucholz (III, 530, 4) ist die Beimischung von Oxyd nicht so sicher zu vermeiden. — Das Oxyd wird in der Quecksilberlösung gefunden durch Fällen derselben in der Kälte mit Kochsalz und Filtriren; im Filtrat befindet sich das vorhanden gewesene Oxyd als Einfach-Chlorquecksilber. C. G. Mitscherlich.

Einzelne Vorschriften s., aufser in den Pharmakopöen, bei Bucholz (*Berl. Jahrb.* 1806, 207), Brissenhirtz u. Brandes (*Br. Arch.* 1, 2, 294), Pagenstecher (*Repert.* 15, 252), Stein u. Buchner (*Repert.* 16, 406), Monheim (*Repert.* 34, 391), Stoltze (*Berl. Jahrb.* 25, 1, 49), Plerschl (*Zeitschr. Phys. v. Wiss.* 3, 318), C. G. Mitscherlich (*Pogg.* 9, 399), Duflos (*N. Br. Arch.* 23, 309) u. Andern. — Das Verfahren von Duflos hat das Eigenthümliche, dass 1 Th. mit Ammoniakgas gesättigter höchst rectificirter Weingeist, mit 12 Th. Weingeist gemischt, zur Fällung dient, und dass man zu dieser Flüssigkeit die Quecksilberlösung unter Umrühren so lange zusetzt, bis das Gemisch Lackmus schwach röthet. So erhält man ein schwärzeres Präparat, denn das sich bildende salpetersaure Ammoniak übt nach Duflos in seiner weingeistigen Lösung nicht die zersetzende Wirkung auf das gefällte Oxydul in Metall und Oxyd aus, wie in seiner wässrigen Lösung. [Bei längerem Zusammenstehen färbt sich aber der Niederschlag auch mit der weingeistigen Flüssigkeit heller grau.]

Im feuchten Zustande schwarz oder grauschwarz, im trocknen schwarzgrau. — Lässt im reinen Zustande keine Quecksilberkügelchen aus sich herausdrücken.

[552]

			C. G. Mitscherlich.	Duflos.	Kane.
$3Hg^2O$	624	88,63	88,95	88,8 bis 89,5	85,6
NH^3	17	2,42	2,46		
NO^5	54	7,67	7,32		
HO	9	1,28			
$3Hg^2O + NH^4O,NO^5$	704	100,00			

Theilt man die zur Neutralisation der, in der Quecksilberlösung enthaltenen, Salpetersäure nöthige Menge von Ammoniak in 4 Theile, und filtrirt nach jedesmaligem Zufügen eines Viertels, so erhält man folgende 4 Niederschläge: Der

erste ist schwarz, und hält, bei 38° getrocknet, 82,3 Proc. Quecksilber; der zweite ist schwarz und hält 84,5 Quecksilber; der dritte ist dunkelgrau und hält 86,7 Quecksilber, und der vierte ist heller grau und hält 89 Proc. Quecksilber. Der erste Niederschlag ist zufolge der darin gefundenen Quecksilbermenge als $2Hg^2O + NH^3,NO^5$ zu betrachten. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 257).

Nach SOUBEIRAN ist Hahnemanns Quecksilber ein veränderliches Gemisch von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul und seinem *Protonitrate ammoniaco-mercuriel* (III, 553).

Hahnemanns Quecksilber zersetzt sich im Lichte allmälig in Metall und basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd. — Es verflüchtigt sich beim Erhitzen in der Glasröhre, ohne einen Rückstand zu lassen, und ohne ein anderes Sublimat, als Quecksilber zu geben. DUFLOS. Es gibt dabei ein pomeranzengelbes Sublimat von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd. BUCHNER. — Es entwickelt mit Kalilauge etwas Ammoniak (dieses läugnet SOUBEIRAN); es tritt an Barytwasser nur einen Theil der Säure ab, aber an wässriges Schwefelbaryum alle, unter Entwicklung sämmtlichen Ammoniaks. C. G. MITSCHERLICH. — Es entwickelt mit Vitriolöl salpetrige Dämpfe. SOUBEIRAN. — Es löst sich in kochender Salzsäure völlig zu salzsaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak. C. G. MITSCHERLICH. Wohl so: $3Hg^2O + NH^3,NO^5 + 7HCl = 6HgCl + NH^4Cl + NO^2 + 6HO$. Kalte verdünnte Salzsäure verwandelt das Präparat in Kalomel und zieht das selten fehlende Quecksilberoxyd aus, welches sich als basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak bei der Bereitung oder beim Aufbewahren demselben beigemengt hatte. — Bisweilen bildet kalte Salzsäure eine verpuffende Verbindung. C. G. MITSCHERLICH. — Kalte verdünnte Salpetersäure zieht das Quecksilberoxydul, BUCHOLZ, das basisch-salpetersaure Quecksilberoxydul, SOUBEIRAN [oder das reine Hahnemannsche Quecksilber] aus, und lässt ein schwieriger lösliches weifses Salz [beigemengtes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches SOUBEIRAN für basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak erklärt]. Kochende Essigsäure löst Alles, bis auf einige Quecksilberkügelchen. BUCHOLZ. — Mit wässrigem Ammoniak zerfällt Hahnemanns Quecksilber in Quecksilber und sich lösendes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. C. G. MITSCHERLICH. — Eben so verhält es sich gegen schwefel-, salz- oder salpetersaures Ammoniak, besonders in der Wärme. vgl. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 62), der jedoch von diesem Vorgang eine andere Erklärung gibt.

[553] Der schon länger bekannte *Mercurius cinereus* BLACKII s. *Edinburgensium*, durch Fällung der salpetersauren Quecksilberoxydullösung mittelst kohlensauren Ammoniaks erhalten, ist, wenn man mit gleicher Vorsicht verfährt, wie bei Hahnemanns Quecksilber, mit diesem fast identisch, entwickelt aber mit Säuren etwas Kohlensäure; bei unvorsichtiger Fällung dagegen ist er blassgrau, wohl ein Gemeng von Hahnemanns Quecksilber mit Quecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxydammoniak.

b. *Einfach.* — Durch Abdampfen eines Gemisches von salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Ammoniak erhält man säulenförmige Krystalle, deren Auflösung in Wasser sowohl mit Ammoniak, als mit kohlensaurem Kali einen grauen Niederschlag gibt. PAGENSTECHER (*Repert.* 14, 188). Dieser graue Niederschlag ist, da er nach dem Trocknen beim Reiben Quecksilberkügelchen gibt und durch Essigsäure nicht weifs wird, als ein Gemenge von Quecksilber und von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydammoniak zu betrachten, sofern das Quecksilberoxydul im Moment der Fällung in Metall und Oxyd zerfiel. PAGENSTECHER. — Wahr-

scheinlich dasselbe Salz erhielt BUCHNER (*Repert.* 27, 41) bei der Bereitung von Hahnemanns Quecksilber, als er die Flüssigkeit nach dem Zusatz von wenig Ammoniak über Nacht stehen liefs, in kleinen durchscheinenden, bläulichgrauen, metallglänzenden, schief rhombischen Säulen von weifsem Pulver. Sie lösten sich nicht [wenig?] in Wasser, aber in Salpetersäure, entwickelten mit Vitriolöl Salpetersäure, und schwärzten sich mit Kali, entwickelten aber dabei kein Ammoniak. Desshalb nahm sie BUCHNER für basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul. Aber Kali entwickelt nach C. G. MITSCHERLICH Ammoniak viel unvollständiger, als Schwefelbaryum, und unter ähnlichen Umständen von Letzterem erhaltene Krystalle gaben beim Reiben mit Kochsalz weifses Kalomel, können also kein basisches Salz sein.

II. *Verbindungen des basisch-salpetersauren Quecksilberoxyds mit Einfach-Amidquecksilber.* — a. $Hg,NH^2 + 5HgO,NO^5$? — Wird bisweilen als gelbweifser Niederschlag erhalten, beim Versetzen des concentrirten salpetersauren Quecksilberoxyds mit sehr überschüssigem Ammoniak. Häufig erhält man statt dessen das Salz b oder c. Hält 84 bis 85 Proc. Quecksilber neben einfach-salpetersaurem Ammoniak. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 242).

Hierher gehört wohl eines der 3 von PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 1) untersuchten Salze: Man übersättigt salpetersaure Quecksilberoxydlösung (oder auch Quecksilberoxydullösung) stark mit Ammoniak, und lässt das Filtrat verdunsten, wobei das Salz niederfällt. — Hellgelb, wird im Sonnenlichte allmälig braun. — Liefert, unter Wasser durch Hydrothion zersetzt, eine neutrale Lösung von salpetersaurem Ammoniak, welches 6,08 Proc. beträgt, und 96,5 Proc. Schwefelquecksilber (= 83,18 Metall, = 89,84 Oxyd). — Färbt sich beim Erhitzen in der Retorte gelber, entwickelt salpetrige Dämpfe nebst etwas Wasser, gibt ein gelbrothes Sublimat, und lässt ein rothes Pulver, welches bei stärkerem Erhitzen verschwindet, und ein pomeranzengelbes Sublimat ohne alles metallische Quecksilber liefert. — Löst sich in kalter Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak unverändert niedergeschlagen. Löst sich ein wenig in Ammoniak, bei dessen Verdunsten es krystallisirt. Wird durch Vitriolöl und warmes wässriges Kali, welches es gelber färbt, nicht zersetzt. PAGENSTECHER.

b. $Hg,NH^2 + 3HgO,NO^5$. — 1. Man versetzt verdünntes salpetersaures Quecksilberoxyd mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak. SOUBEIRAN. Man muss heifs fällen, oder nach [554] der Fällung in der Kälte das Gemisch erhitzen; auch kann man das Salz c mit Wasser auskochen. KANE.

Weifses körniges Pulver. — Wird beim Erhitzen gelb, gibt Stickgas, Ammoniak, dann salpetrige Dämpfe und zuletzt Sauerstoffgas und Quecksilber. Wird selbst durch kochendes Kali nicht zersetzt, und entwickelt damit kein Ammoniak. KANE. Gibt, in Wasser vertheilt, beim Durchleiten von Hydrothiongas Schwefelquecksilber und eine neutrale Lösung des salpetersauren Ammoniaks. SOUBEIRAN, KANE. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure salpetrige Dämpfe. Löst sich in kalter Salzsäure, durch Wasser daraus als ein körniges Pulver fällbar; löst sich sehr wenig und ohne Zersetzung in Salpetersäure und Schwefelsäure; löst sich in Ammoniak, daraus durch Wasser theilweise fällbar. SOUBEIRAN. Löst und zersetzt sich nicht in kalter oder kochender Kalilauge und in kaltem oder kochendem Wasser. SOUBEIRAN.

			KANE.	SOUBEIRAN.
4Hg	400	80,97	81,26	79,8
NH^2	16	3,24		
3O	24	4,86		
NO^5	54	10,93		
	494	100,00		

Lässt sich auch betrachten als $Hg^3N + HgO,NO^5 + 2HO$. RAMMELSBERG.

c. $Hg,NH^2 + 2HgO,NO^5$. — Man fällt verdünnte, möglichst wenig saure salpetersaure Quecksilberoxydlösung durch verdünntes, nicht überschüssiges Ammoniak. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man drittel-salpetersaures Quecksilberoxyd einen Augenblick mit der Lösung des salpetersauren Ammoniaks kocht, welche hierbei sauer wird. $(3HgO,NO^5 + HO) + NH^3,NO^5 = (Hg,NH^2 + 2HgO,NO^5) + NO^5 + 2HO$.

Weifser, zarter Niederschlag, welcher lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lässt. — Verhält sich beim Erhitzen, so wie gegen Kali, wie b. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser, welches etwas salpetersaures Ammoniak entzieht, in Salz b, und wird dabei körnig und minder rein weifs. KANE. Löst sich leicht in wässrigem salpetersauren Ammoniak, welches freies Ammoniak hält. C. G. MITSCHERLICH.

			KANE.	C. G. MITSCHERLICH.		PAGENSTECHER.
3Mg	300	77,72	76,41	75,47		74,12
NH^2	16	4,15	3,78	4,40		
2O	16	4,15	. .	. 6,05		5,92
NO^5	54	13,98	12,66	14,33	NH^4O,NO^5	17,40
	386	100,00		100,25		

d. $Hg,NH^2 + 3HgO,NO^5 + NH^4O,NO^5$, nach KANE, oder $2HgO + NH^3,NO^5$, nach C. G. MITSCHERLICH. — Das Salz c, in wässrigem salpetersauren Ammoniak gelöst, liefert beim Abdampfen gelbliche Krystalle. Auch J. C. FR. MEYER erhielt durch Uebersättigen des salpetersauren Quecksilberoxyds mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlags und Verdunsten der Flüssigkeit sternförmig vereinigte Krystalle. — Sie werden leicht durch Hydrothionalkalien und Salzsäure, nicht [555] durch andere Säuren zersetzt. Salpetersäure löst sehr wenig, Schwefelsäure, Ammoniak und Kali sind ohne Wirkung; Barytwasser zersetzt das Salz nur sehr schwierig und unvollständig. C. G. MITSCHERLICH.

Hierher gehört vielleicht auch PAGENSTECHERS Salz, welches aus einem Gemisch von salpetersaurer Quecksilberoxydlösung und salpetersaurem Ammoniak nach einigen Stunden niederfällt, und welches auch bei gelinder Digestion von Quecksilberoxyd mit concentrirtem salpetersauren Ammoniak entsteht. — Es ist weifs, bräunt sich nicht im Lichte, gibt bei der Destillation mehr Wasser, als c, entwickelt jedoch mit Kali Ammoniak und mit Vitriolöl saure Dämpfe. PAGENSTECHER. — Salpetersaures Quecksilberoxyd gibt mit salpetersaurem Ammoniak einen weifsen Niederschlag; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten 6seitige Säulen, mit Pyramiden beendigt. FOURCROY (*Ann. Chim.* 14, 37).

			C. G. MITSCHERLICH.	PAGENSTECHER.
2HgO	216	75,26	75,22	73,50
NH^3	17	5,92	5,80 }	23,75
NO^5	54	18,82	18,12 }	
	287	100,00	99,14	

e. $HgNH^2 + 3HgO,NO^5 + 2(NH^4O,NO^5) + 2HO$ oder $4HgO + 3(NH^4O,NO^5)$. — Die Lösung des Salzes c in kochendem concentrirten salpetersauren Ammoniak gibt, heifs filtrirt, beim Erkalten glänzende Nadeln, welche nach einiger Zeit undurchsichtig und matt werden. — Wasser entzieht dem Salze salpetersaures Ammoniak und lässt Salz c.

— Man erhält dasselbe Salz durch Kochen von Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Ammoniak. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 242).

			KANE.
4Hg	400	59,52	58,79
4O	32	4,76	
$3NH^3$	51	7,59	7,65
$3NO^5$	162	24,11	24,70
3HO	27	4,02	
	672	100,00	

Quecksilberoxyd (auch Quecksilberoxydul, unter Abscheidung von Metall) löst sich in sehr überschüssigem salpetersauren Ammoniak zu einer nicht durch Ammoniak fällbaren Flüssigkeit. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 70).

SOUBEIRANS vermeintliches Oxydulsalz, Protonitrate ammoniaco-mercuriel. — Man versetzt salpetersaure Quecksilberoxydullösung mit viel Salpetersäure oder salpetersaurem Ammoniak und fällt dann durch Ammoniak; oder man fügt zu der salpetersauren Oxydullösung so lange Ammoniak, bis der Niederschlag weifs zu werden beginnt, filtrirt und fällt durch Ammoniak. — Weisses geschmackloses Pulver. — Es liefert beim Erhitzen in einer Glasröhre, bisweilen unter Lichtentwicklung, salpetrige Dämpfe und rothes Oxyd. Es zerfällt, in Wasser vertheilt, mit Hydrothion in 95,87 Proc. Schwefelquecksilber und in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Ammoniak. Es löst sich reichlich in heifsem Vitriolöl mit nur geringer Zersetzung. Es löst sich ohne Zersetzung in Salpetersäure, um so reichlicher, je heifser sie ist. Es löst sich langsam in kalter, schneller in heifser Salzsäure. — Es löst sich ziemlich reichlich in wässrigem Ammoniak. Es löst sich nicht und verändert sich nicht, auch beim Kochen, mit Wasser, und concentrirtem Kali oder Natron. — Es enthält 92,2 Proc. (4 At.) Quecksilberoxydul, 1,88 Proc. (1 At.) Ammoniak und 5,92 Proc. (1 At.) Salpetersäure. SOUBEIRAN [556] (*J. Pharm.* 12, 465, 509 u. 561; auch *N. Tr.* 14, 1, 197; ferner *Ann. Chim. Phys.* 36, 220). — Für diese Angabe scheint die Bildung des Salzes aus einer Quecksilberoxydullösung zu sprechen. Diese hält jedoch häufig auch Oxyd. Aufserdem bildet sich dieses aus dem Oxydul, unter Abscheidung von Quecksilber, durch Einwirkung von Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak, welches letztere von SOUBEIRAN theils als solches, theils in seinen einzelnen Bestandtheilen der Quecksilberlösung zugesetzt wird. Diese Zersetzung des Oxyduls ergibt sich sowohl aus dem (III, 348, unten) Angeführten, als aus folgenden Versuchen von C. G. MITSCHERLICH: Quecksilberoxydul zerfällt rasch unter concentrirtem, langsam unter verdünntem salpetersauren Ammoniak in Quecksilber und weifses Oxyd-Doppelsalz; fügt man zu Quecksilberlösung, die mit salpetersaurem Ammoniak versetzt wurde, Ammoniak, so fällt auch metallisches Quecksilber nieder, und aus dem Filtrat lässt sich durch Kali weifses Oxyddoppelsalz fällen. — Zwar fand auch SOUBEIRAN, dass das mit Hydrothion erhaltene Schwefelquecksilber beim Reiben Quecksilberkügelchen ausscheidet, und bei der Destillation mit Kalk 92 Proc. Quecksilber liefert, also Halb-Schwefelquecksilber ist; doch erklärt sich dieses vielleicht aus metallischem Quecksilber, welches dem zu diesem Versuche angewandten Präparat beigemengt war. Andererseits spricht die, von SOUBEIRAN selbst erkannte Löslichkeit seines Salzes in Salzsäure (ohne Bildung von Kalomel) für die Annahme, dass es ein Oxydsalz ist. Auch vermochten PAGENSTECHER, C. G. MITSCHERLICH und KANE kein solches weifses Oxydulsalz darzustellen. — Hiernach möchte SOUBEIRANS Salz das Oxydsalz b sein, zum Theil mit Quecksilber gemengt.

[KK. *Einfach-Chlorquecksilber mit schwefligsaurem Ammoniak.* — $3HgCl + 2(NH^3,HO)SO^2$. — Man vermischt eine concentrirte Sublimatlösung mit schwefligsaurem Ammoniak. Perlmutterglänzende Schuppen, welche beim Kochen zersetzt werden und einen Niederschlag von Halb-Chlorquecksilber geben. SAINT-GILLES (*Compt rend.* 34, 907). L.]

Quecksilber und Kalium.

A. *Kaliumamalgam.* — 1. Beide Metalle vereinigen sich schon in der Kälte und zwar unter starker Wärmeentwicklung. H. DAVY. — 2. Quecksilber, in einer, mit dem negativen Pole einer wenigstens 20 Plattenpaare starken Volta'schen Säule verbundenen, Schale befindlich und mit concentrirtem Kali übergossen, in welchem sich Kalihydrat befindet, und in welches der positive Polardraht taucht, nimmt Kalium auf. BERZELIUS. — 1 Th. Kalium gibt mit 30 Quecksilber ein nach dem Abkühlen ziemlich hartes, sprödes Amalgam; auch mit 70 Quecksilber bildet es ein in der Kälte festes, mit mehr als 70 ein flüssiges Amalgam. H. DAVY. Bei 70 bis 96 Th. Quecksilber ist es fest und krystallisch, bei 140 Th. ist es flüssig. GAY-LUSSAC u. THENARD. Bei 100 Th. Quecksilber ist es ganz fest; bei 140 Quecksilber ist es sehr hart, bei 180 Quecksilber bröcklig, zum Theil krystallisirt; bei 200 Quecksilber ist es dickflüssig. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 303). Das Amalgam krystallisirt in Würfeln. BERZELIUS u. PONTIN. Das feste Amalgam schmilzt bei geringem Erwärmen. — Es verliert sein Quecksilber schon unter der Glühhitze. H. DAVY. An der Luft, so wie in Wasser, unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung, zersetzt es sich in Quecksilber und wässriges Kali; ähnlich verhält es sich in wässrigen Säuren. Mit feuchten Ammoniaksalzen zersetzt es sich in Kalisalz und in Ammoniumamalgam. Es amalgamirt sich leicht mit Eisen und Platin. H. DAVY.

Das Quecksilberoxyd löst sich ein wenig in wässrigem kohlensauren Kali. BERZELIUS, WITTSTEIN (*Repert.* 81, 156).

[557] B. *Schwefel-Quecksilberkalium; gewässert.* — Bereitet man Zinnober auf nassem Wege nach KIRCHHOFFS Verfahren (III, 486), so hält die vom Zinnober getrennte Flüssigkeit wegen des grofsen Ueberschusses von Kali viel Quecksilber gelöst, und liefert, in einer Retorte abgedampft, beim Erkalten zuerst Krystalle von unterschwefligsaurem Kali, worauf sie bei weiterer Concentration zu einer gallertartigen, aus sehr feinen seidenglänzenden weifsen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Diese Nadeln werden zwischen Papier ausgepresst. — Sie färben sich an der Luft bald grau, dann schwarz, unter Entwicklung eines Geruches nach Hydrothion, dem ein fremder Geruch beigemischt ist. — Sie zerfallen unter Wasser zu einem schwarzen Pulver, von welchem sich bei weiterer Verdünnung noch mehr aus der Flüssigkeit abscheidet; hält jedoch das Wasser viel Salmiak gelöst, so scheidet sich sogleich alles schwarze Pulver ab. Dieses verhält sich wie schwarzes Einfach-Schwefelquecksilber, hält jedoch Spuren von Quecksilberkugeln beigemengt; die wässrige Flüssigkeit ist frei von Quecksilber und hält Schwefelkalium nebst unterschwefligsaurem Kali. — Durch Behandlung von Zinnober mit wässrigem unterschwefligsauren Kali und Schwefelkalium lässt sich dieses Salz nicht darstellen. BRUNNER (*Pogg.* 15, 596).

	Krystallisirt.		BRUNNER.
K	39,2	18,13	18,26
S	16	7,40	7,08
Hg	100	46,25	54,28
S	16	7,40	
5HO	45	20,82	
KS,HgS + 5Aq	216,2	100,00	

C. *Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — Man schüttelt die Auflösung von 5 Th. unterschwefligsaurem Kali in 24 kochendem Wasser mit 2 feingepulvertem Quecksilberoxyd unter öfterem Erwärmen, bis sich fast alles Oxyd gelöst hat, und filtrirt heiſs. KIRCHHOFF. Das Quecksilberoxyd löst sich unter Wärmeentwicklung im unterschwefligsauren Kali; bei Anwendung von Oxydul bleibt Metall ungelöst. Kochen ist zu vermeiden, weil sich hierbei schwarzes Schwefelquecksilber abscheidet. RAMMELSBERG. Beim Erkalten schieſsen feine weiſse Säulen an, die man von der, freies Kali haltenden, Mutterlauge trennt, mit kaltem Wasser wäscht und nochmals aus der Auflösung in heiſsem Wasser krystallisiren lässt. Sie röthen dann nicht mehr Curcuma und schmecken bitter, hinterher metallisch. KIRCHHOFF. Die Krystalle haben die Gestalt von Fig. 55. HERSCHEL.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.	KIRCHHOFF.
KO	47,2	18,79	24,75	23,81
HgO	108	42,99	33,18	42,83
$2S^2O^3$	96	38,22	41,27	
$KO,S^2O^2 + HgO,S^2O^2$	251,2	100,00	99,20	

Das Salz wird beim Trocknen etwas grau. KIRCHHOFF. Es schwärzt sich im Lichte. RAMMELSBERG. — Es verwittert [558] nicht an der Luft. KIRCHHOFF. Es gibt bei der Destillation für sich schweflige Säure, Schwefel, Schwefelquecksilber und metallisches Quecksilber, und lässt schwefelsaures Kali, RAMMELSBERG, welches 44 Proc. beträgt, KIRCHHOFF. Bei der Destillation mit Wasser liefert es ein Destillat, welches schweflige Säure enthält, während in der Retorte 46 Proc. Zinnober bleiben, nebst etwas überschüssigem Schwefel und schwefelsaurem Kali. KIRCHHOFF. Seine wässrige Lösung setzt beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber ab, bei ruhigem Stehen Zinnober. RAMMELSBERG. — Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure machen die Lösung erst nach 5 Minuten milchig (durch Abscheidung von Schwefel, RAMMELSBERG) und fällen, unter Entwicklung schwefliger Säure, Zinnober; schweflige Säure, Essigsäure, Kali und Natron wirken nicht ein; Baryt- und Kalkwasser geben erst nach einiger Zeit einen graugelben Niederschlag, der mit stärkeren Säuren schweflige Säure entwickelt; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen schwarzgrauen Niederschlag; Wismuth, Blei, Eisen und Kupfer zersetzen das Salz. KIRCHHOFF. — Bleisalze geben einen weiſsen, Silbersalze einen erst gelben, dann braunen Niederschlag, welcher Quecksilber hält. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 315). Keine Fällung bewirken die Salze von Baryt, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd und Eisenoxydul. — Das Salz löst sich in 10 Th. Wasser von 15°, in $^1/_2$ kochendem; Weingeist fällt es aus der wässrigen Lösung. KIRCHHOFF (*Scher. Ann.* 2, 30).

[D. *Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — $KO,SO^2 + HgO,SO^2 + Aq.$ — 1. Man vermischt die concentrirten Lösungen von Einfach-Chlorquecksilber und schwefligsaurem Kali; das Doppelsalz setzt sich in kleinen weiſsen Nadeln ab. — 2. Bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf schwefligsaures Kali, indem Kali frei wird. Zersetzt sich beim Kochen mit reinem Wasser, indem sich zuerst schwefelsaures Quecksilberoxydul bildet und später metallisches Quecksilber ausgeschieden wird. — $2(KO,SO^2 + HgO,SO^2) = KO,SO^2 + KO,2SO^2$

$+ Hg^2O,SO^3 = 2(KO,SO^3) + 2SO^2 + 2Hg$. Zusatz einer löslichen Chlorverbindung verhindert die Reduction. SAINT-GILLES (*Compt. rend.* 34, 905). L.]

[E. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Kali.* — $KO,SO^3 + 3(HgO,SO^3) + 2$ Aq. — Man löst 1 At. trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd in heifser Schwefelsäure, digerirt die Lösung mit der Lösung von 1 At. schwefelsaurem Kali, bis ein sich anfangs bildender Niederschlag sich wieder auflöst, und setzt kochendes Wasser hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht und lässt das Ganze langsam erkalten. Grofse farblose Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen X-Systems. HIRZEL (*Zeitschr. f. Pharm.* 1850, 17). W.]

F. *Iodquecksilberkalium.* — a. *Einfach-saures?* — KJ,HgJ. — Ist in der Flüssigkeit anzunehmen, welche beim Auflösen des Salzes b in Wasser erhalten wird, sofern sich hierbei 1 At. Iodquecksilber abscheidet. Dieselbe gibt beim Abdampfen keine Krystalle, sondern eine gelbliche Masse, bei deren Auflösung in Wasser sich anfangs Iodkalium abscheidet, welches sich aber beim Schütteln wieder löst. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 345). — Diese Flüssigkeit ist als eine Lösung von Salz b in wässrigem Iodkalium zu betrachten, denn bei ihrem Abdampfen erhält man Nadeln von Salz b und Würfel von Iodkalium. SOUVILLE (*J. Pharm.* 26, 475), LABOURÉ (*N. J. Pharm.* 4, 330).

b. *Zweifach-saures.* — KJ,2HgJ. — 1. Man sättigt verdünntes wässriges Iodkalium in der Hitze mit Einfach-Iodquecksilber, lässt erkalten, bis das dritte Atom Iodquecksilber herauskrystallisirt ist, giefst ab, und erhält bei weiterem Erkalten Säulen von b. BOULLAY. Auch wässriges Iodkalium, in der Kälte mit Einfach-Iodquecksilber gesättigt, liefert beim Verdunsten an der freien Luft, wenn sie sehr trocken ist, oder unter einer Glocke über Vitriolöl die Krystalle. v. BONSDORFF. — 2. Auch kann man kochende Kalilauge mit Iodquecksilber sättigen, wobei sich Quecksilberoxyd ausscheidet; beim Erkalten schiefst zuerst Iodquecksilber an, dann Salz b. $4HgJ + KO = (KJ,3HgJ) + HgO$. Auch durch Kochen von Iodquecksilber mit weingeistigem Kali oder mit kohlensaurem Kali und Weingeist erhält man eine Flüssigkeit, die [559] beim Erkalten gelbe Nadeln von Salz b absetzt. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 186). — 3. Man kocht Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul mit wässrigem Iodkalium. Das Oxyd verschwindet völlig, und die Flüssigkeit hält freies Kali und auf 1 At. Iodkalium blofs 2 At. Iodquecksilber, setzt daher beim Erkalten kein Iodquecksilber ab, sondern blofs Salz b; beim Oxydul scheidet sich zugleich Metall ab, welches, wenn überschüssiges Oxydul angewandt wurde, mit Halb-Iodquecksilber gemengt ist. BERTHEMOT. $2HgO,3KJ = KJ,2HgJ + 2KO$. — 4. Man dampft die Lösung des Aetzsublimats in wässrigem Iodkalium zum Krystallisiren ab, und zieht das Salz b durch Weingeist aus, welches das Chlorkalium zurücklässt. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 265). $2HgCl + 3KJ = KJ,2HgJ + 2KCl$.

Lange gelbe Säulen, der Ammonium-Verbindung und dem Schwefel ähnlich; nach dem Trocknen etwas grünlich. Verliert beim Erhitzen ein wenig Wasser, schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit, und entwickelt endlich Iodquecksilber. BOULLAY. Die durch schwächeres Erhitzen erhaltene Flüssigkeit ist ölig und gelb, und gesteht beim Erkalten zu einer grüngelben Masse von strahligem Bruche; aber bei stärkerem Erhitzen wird sie braun und gesteht dann beim Erkalten zu einer Masse von körnigem Bruche; bei

noch stärkerem wird sie dunkelbraun und entwickelt Iodquecksilber. BRANDES u. BÖHM (*N. Br. Arch.* 23, 175). — Das Salz, mit Kupfer oder Eisen gemengt, lässt beim Erhitzen alles Quecksilber überdestilliren. In Chlorgas wird es zersetzt, und beim Erhitzen endlich zu Chlorkalium. Verdünnte Säuren scheiden aus ihm alles Iodquecksilber ab. Wasser scheidet ungefähr die Hälfte desselben ab, während sich Salz a löst. BOULLAY. Das Salz hält sich in trockner Luft, wird aber in minder trockner feucht. Lässt man eine Schicht seiner weingeistigen Lösung in einer Glasschale verdunsten, so dass auf ihr ein dünner Ueberzug des Salzes bleibt, so wird dieser bei jedesmaligem Anhauchen roth, und bei gelindem Erwärmen wieder gelb. BRANDES u. BÖHM. — Concentrirte Essigsäure (welche weder das Iodkalium, noch das Iodquecksilber für sich löst) löst das Salz, und Wasser fällt dann aus der Lösung Iodquecksilber. BERTHEMOT. — Das Salz löst sich ohne Zersetzung in stärkerem Weingeist und Aether. BOULLAY, BERTHEMOT. Die weingeistige Lösung lässt sich mit der ätherischen ohne Fällung mischen. Die Lösung in 70procentigem oder noch schwächerem Weingeist setzt bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle von Iodquecksilber ab. BRANDES u. BÖHM.

Trocken.			BOULLAY.	Krystallisirt.			BOULLAY.
KJ	165,2	26,77	29,7	KJ,2HgJ	617,2	95,81	95,5
2HgJ	452	73,23	70,3	3HO	27	4,19	4,5
KJ,2HgJ	617,2	100,00	100,0	+ 3Aq	644,2	100,00	100,0

c. *Dreifach-saures?* — 165,2 Th. (1 At.) Iodkalium, in wenig Wasser gelöst, nehmen in der Siedhitze 672 Th. (3 At.) Iodquecksilber auf; die Lösung setzt aber beim Erkalten wieder 1 At. ab. Bei Weingeistzusatz scheidet sich weniger Iodquecksilber ab. BOULLAY. — Nach SOUVILLE löst das kochende wässrige Iodkalium zwar mehr als 2 At. Iodquecksilber, aber auf keine [560] Weise volle 3 Atome, die Verbindung ist daher keine proportionirte, sondern eine bloſse Lösung von Iodquecksilber in der Lösung des Salzes b.

Iodkalium, in kochender salpetersaurer Quecksilberoxydlösung gelöst, liefert beim Erkalten platte, farblose Nadeln, welche eine Verbindung von Iodkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxyd sind, leicht durch Wasser zersetzt werden, und beim Erhitzen Iodquecksilber nebst den Zersetzungsproducten der Salpetersäure entwickeln. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 328).

G. *Brom-Quecksilberkalium.* — a. *Einfach-saures?* — Die wässrige Lösung von Bromkalium und Salz b zu gleichen Theilen liefert beim Verdunsten luftbeständige Säulen, wahrscheinlich = KBr,HgBr. v. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 339).

b. *Zweifach-saures.* — Man sättigt eine kalte, mäſsig concentrirte Lösung des Bromkaliums mit Einfach-Bromquecksilber, und lässt zum Krystallisiren verdunsten. LÖWIG, v. BONSDORFF.

Gelbe Oktaeder, LÖWIG; luftbeständige, plattgedrückte rhombische Säulen mit etwas schiefer Endfläche. v. BONSDORFF. LÖWIGS Salz war wasserfrei, BONSDORFFS war gewässert. — Die Krystalle schmelzen, ohne Wasser zu entwickeln, und sublimiren ihr Bromquecksilber. Gröſsere Mengen von Wasser scheiden daraus die Hälfte des Bromquecksilbers ab. LÖWIG. — Eine concentrirte Lösung des Bromkaliums nimmt in der Wärme über 3 At. Bromquecksilber auf, und verwandelt sich in eine steife, undurchsichtige Masse, aus der sich beim Erkälten oder Verdünnen mit Wasser das überschüssige Bromquecksilber abscheidet, so dass bloſs 2 At. gelöst bleiben LÖWIG.

	Trocken.			Krystallisirt.		Bonsdorff.
KBr	117,6	24,79	KBr	117,6	23,88	24,10
2HgBr	356,8	75,21	2HgBr	356,8	72,46	72,42
			2HO	18	3,66	3,48
KBr,2HgBr	474,4	100,00	+ 2Aq	492,4	100,00	100,00

H. *Chlor-Quecksilberkalium.* — a. *Einfach-saures.* — Die Lösung von 7 Th. Chlorkalium in 21 Th. Wasser nimmt bei mäfsigem Erwärmen 8 Th. Aetzsublimat auf, setzt dann bei 15,5° wenige Nadeln ab, und gesteht bei 10° fast völlig zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. J. Davy. — 1. Die wässrige Lösung des Chlorkaliums, mit der des Aetzsublimats im Ueberschuss gemischt, setzt beim Zufügen von Weingeist seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. Liebig (*Schw.* 49, 252). — 2. Man fügt zu der wässrigen Lösung des Salzes b noch eben so viel Chlorkalium, wie sie enthält, und lässt das Gemisch an der Luft verdunsten. Zuletzt schiefsen Würfel von Chlorkalium an. v. Bonsdorff (*Pogg.* 17, 123).

Farblose, grofse, gerad rhombische Säulen. *Fig.* 62. u' : u = 110°; u : a = 141° 30'; p : a = 123° 30'. — Dieses, wie die folgenden Salze, verliert das Chlorquecksilber nur bei anhaltendem Glühen in offenen Gefäfsen vollständig. Es löst sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist. v. Bonsdorff.

[561]	Trocken.		Liebig.		Krystallisirt.		Bonsdorff.
KCl	74,6	35,52	35,32	KCl	74,6	34,07	33,73
HgCl	135,4	64,48	64,68	HCl	135,4	61,82	61,31
				HO	9	4,11	4,96
KCl,HgCl	210	100,00	100,00	+ Aq	219	100,00	100,00

b. *Zweifachsaures.* — Man digerirt die kalt gesättigte Lösung des Chlorkaliums mit überschüssigem Aetzsublimat bei 30° unter Zutröpfeln von wenig Wasser und Umrühren, filtrirt noch warm durch einen erwärmten Trichter und lässt erkalten. Zuerst setzt das Filtrat Krystalle von Salz c ab, dann, hiervon abgegossen, und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, Krystalle von Salz b. — Plattgedrückte, sternförmig vereinigte, 4seitige Säulen und Nadeln, deren Endflächen einen Winkel von 92 bis 93° mit einer der Seitenflächen machen, leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löslich. v. Bonsdorff (*Pogg.* 19,336). — Durch Auflösen der Krystalle, die aus einer Lösung des Aetzsublimats in kalter concentrirter Salzsäure anschiefsen, in Wasser, und Sättigung der Säure durch Kali erhält man dieselbe Verbindung in seidenglänzenden Nadeln. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 344).

	Trocken.			Krystallisirt.		Bonsdorff.
KCl	74,6	21,6	KCl	74,6	20,53	20,97
2HgCl	270,8	78,4	2HgCl	270,8	74,52	75,24
			2HO	18	4,95	3,79
KCl,2HgCl	345,4	100,0	+ 2Aq	363,4	100,00	100,00

c. *Vierfach-saures.* — 1. Man schüttelt die gesättigte wässrige Lösung des Chlorkaliums bei 50 bis 60° mit gepulvertem Aetzsublimat. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden asbestähnlichen Masse. v. Bonsdorff (*Pogg.* 17, 122). — 2. Kochende Salzsäure, mit Aetzsublimat gesättigt, liefert

beim Neutralisiren mit Kali und Erkälten seidenglänzende Krystalle des Salzes c. BOULLAY.

Die Nadeln sind rhombische Säulen mit Winkeln von ungefähr 112 und 68°. Sie lösen sich sehr leicht in warmem Wasser; eine noch bei 18° ganz klare Lösung kann sich bei 15° reichlich mit Nadeln anfüllen; die Lösung ist beim Verdunsten sehr zum Auswittern geneigt. Weingeist löst das Salz schwierig. v. BONSDORFF.

Trocken.			Krystallisirt.			BONSDORFF.
KCl	74,6	12,11	KCl	74,6	11,46	11,34
4HgCl	541,6	87,89	4HgCl	541,6	83,04	83,10
			4HO	36	5,50	5,56
KCl,4HgCl	616,2	100,00	+ 4Aq	652,2	100,00	100,00

Die Lösung des Salzes c in Wasser löst in der Siedhitze noch mehr Aetzsublimat, welches sich aber beim Erkalten oder beim Zusatz von nur wenig Wasser wieder in Nadeln abscheidet, worauf das Salz c anschiefst. v. BONSDORFF.

[562] Quecksilber und Natrium.

A. *Natrium-Amalgam.* — Das Natrium vereinigt sich mit dem Quecksilber bei der gewöhnlichen Temperatur rasch unter Zischen und starker Feuerentwicklung, GAY-LUSSAC u. THENARD (*Recherches* 1, 246). — Wirft man 1 Stück Natrium heftig auf Quecksilber, so wird es in Folge der Feuerentwicklung unter Explosion aus dem Bade geschleudert. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 40, 328). — Man reibe die beiden Metalle in einem trocknen Mörser, der mit einem Deckel versehen ist, zusammen, und bringe das Gemisch nach erfolgter Feuerentwicklung unter Steinöl. BÖTTGER. — Das Amalgam hat die Farbe des Quecksilbers. — Bei 30 Th. Quecksilber auf 1 Th. Natrium ist es ziemlich hart unter der Feile, welche es als Pulver abreibt, und zeigt krystallisch blättrigen Bruch. LAMPADIUS (*Kastn. Arch.* 16, 102). — Bei 40 Quecksilber ist es fest, H. DAVY, aber weicher, als bei 30, LAMPADIUS. — Bei 60 Th. Quecksilber ist es bei 21° ein steifer Brei. BÖTTGER. — Bei 64 Th. Quecksilber krystallisirt es verwirrt. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Bei 80 Th. Quecksilber ist es bei 21° breiartig. BÖTTGER. — Bei 86 Th. bildet es eine Masse, welche viele kleine körnige Krystalle hält. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Bei 100 Th. ist es dickflüssig, und besteht aus einem festen und einem flüssigen Theile. BÖTTGER. — Bei 128 Th. Quecksilber ist es flüssig. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Das Natriumamalgam zeigt dieselben Zersetzungen, wie das Kaliumamalgam. Es amalgamirt ebenfalls Eisen und Platin. H. DAVY. — Es zersetzt Baryt- und Strontian-Salze und viele schwere Metallsalze bei Gegenwart von wenig Wasser, und verwandelt sich damit in eine Verbindung des Quecksilbers mit dem schweren Metall. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 283).

B. *Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron.* — Das Quecksilberoxyd löst sich schnell in wässrigem unterschwefligsaurem Natron unter Freiwerden von Natron. Die Flüssigkeit schmeckt süfs und metallisch, und trübt sich in der Ruhe, oder beim Verdunsten, selbst im Vacuum, und setzt viel Zinnober ab. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 2, 154). — Weingeist fällt aus dieser Lösung eine dickflüssige Masse, welche bei längerem Stehen schwarzes Schwefelquecksilber absetzt; in fester Gestalt lässt sich das Salz nicht erhalten. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 318).

[C. *Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron.* — a. $NaO,SO^2 + HgO,SO^2 + Aq$. — Man vermischt eine concentrirte Lösung von Einfach-Chlorquecksilber mit überschüssigem schwefligsaurem Natron und lässt zur Krystallisation verdampfen. Bildet, gut ausgebildet, rhombische Tafeln.

b. $NaO,SO^2 + 2(HgO,SO^2) + Aq$. — Entsteht beim Vermischen heifs gesättigter Lösungen von schwefligsaurem Natron und Einfach-Chlorquecksilber, bei geringem Ueberschuss der letzteren. Bildet zusammengruppirte Nadeln. Die Lösung reagirt alkalisch. SAINT-GILLES.

Auch bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf schwefligsaures Natron entsteht schwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron. — Wird beim Kochen mit reinem Wasser, wie das Kalisalz (III, 555) zersetzt. SAINT-GILLES.]

D. *Iod-Quecksilbernatrium.* — Wässriges Iodnatrium, in der Kälte mit Einfach-Iodquecksilber gesättigt, gibt beim Verdunsten in einer lufthaltenden Glocke über Vitriolöl grofse schwefelgelbe rhombische Säulen, mit vielen secundären Flächen, an der Luft rasch zerfliefsend. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 266). — 199,2 Th. (1 At.) Iodnatrium, in wenig Wasser gelöst, nimmt in der Hitze 695 Th. (wenig über 3 At.) Iodquecksilber auf; die Lösung lässt beim Erkalten einen Theil (wahrscheinlich 1 At.) fallen, und liefert beim Abdampfen [563] keine Krystalle, sondern eine gelbe Masse, aus welcher sich schon beim Reiben oder Erkälten Iodquecksilber abscheidet. Kratzt man z. B. die innere Wandung der Schale, in welcher die Lösung fast bis zur Trockne gebracht ist, mit einem Glasstabe, so scheidet sich an dieser Stelle Iodquecksilber ab, und von hier aus pflanzt sich die Abscheidung durch die ganze Masse fort. Löst man die abgedampfte Masse in viel Wasser, so scheidet sich ebenfalls Iodquecksilber ab, wohl 1 At., und das Filtrat liefert bei sehr langsamem Abdampfen lange, sehr zerfliefsliche Nadeln. BOULLAY. — Das Salz bildet sich auch beim Kochen von Iodquecksilber mit wässrigem oder weingeistigem Natron, oder mit kohlensaurem Natron und Weingeist, oder beim Kochen von Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul mit wässrigem Iodnatrium. Es ist nicht krystallisirbar und sehr zerfliefslich. BERTHEMOT.

E. *Brom-Quecksilbernatrium.* — Theils Nadeln, theils ziemlich grofse rhombische Säulen, an feuchter Luft zerfliefsend. BONSDORFF.

F. *Chlor-Quecksilbernatrium.* — Eine Lösung von 7 Th. Kochsalz in 20 Wasser nimmt bei 15,5° 32 Th. Aetzsublimat auf, und bei gelindem Erwärmen noch 3 weiter; hat dann ein spec. Gewicht von 2,14 und ist im Stande, wieder ein wenig Kochsalz aufzunehmen; beim Erkalten bleibt Alles gelöst. Löst man aber in höherer Temperatur noch mehr Sublimat in der gesättigten Kochsalzlösung, so bilden sich beim Erkalten kleine rhomboidale Krystalle. J. DAVY. — Das einfach-saure Salz lässt sich nicht krystallisch erhalten. BONSDORFF. — *Zweifach-saures.* — 1. Man schüttelt gesättigte Kochsalzlösung mit gepulvertem Aetzsublimat bis zur Sättigung, und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten. v. BONSDORFF. — 2. Die Lösung von gleichen Theilen Kochsalz und Aetzsublimat liefert bei langsamem Verdunsten zuerst Würfel von Kochsalz, dann lange Nadeln des Chlorsalzes. SCHINDLER (*Repert.* 36, 240). — Unregelmäfsig 6seitige Nadeln, zu Büscheln vereinigt, luftbeständig. v. BONSDORFF. — Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, und verlieren dieses neben etwas Chlorquecksilber beim stärkeren Erhitzen unter Kochen. — Sie lösen sich in

0,33 Th. Wasser von 15°; ihre Lösung zeigt mit Alkalien dieselben Fällungen, wie eine Aetzsublimatlösung, und gibt mit Brunnenwasser, wenn dieses viel kohlensauren Kalk hält, einen weifsen Niederschlag. SCHINDLER. Schüttelt man die wässrige Lösung mit Aether, so zieht dieser nicht den Aetzsublimat für sich aus, sondern das unzersetzte Chlorsalz, und zwar im Verhältniss von 1 Th. Chlorsalz auf 275 Aether. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 64, 104).

Trocken.			Krystallisirt.			BONSDORFF.	SCHINDLER.
NaCl	58,6	17,79	NaCl	58,6	16,44	16,0	16,10
2HgCl	270,8	82,21	2HgCl	270,8	75,98	75,0	75,86
			3HO	27	7,58	8,8	7,73
NaCl,2HgCl	329,4	100,00	+ 3Aq	356,4	100,00	99,8	99,69

G. *Kalium-Natrium-Amalgam.* — Das Gemisch aus gleichviel Kalium und Natrium verbindet sich mit Quecksilber beim Bewegen unter besonders lebhafter Feuerentwicklung. [564] ACCUM. — Das Gemisch aus 1 Th. Natrium, 10 Kalium und 200 Quecksilber erstarrt zu einer äufserst festen Masse. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 303).

Quecksilber und Lithium.

A. *Lithium-Amalgam.* — Lässt sich erhalten, wenn man das mit dem negativen Draht einer Säule verbundene Quecksilber mit concentrirtem wässrigen Lithon übergiefst, in welches der positive Draht taucht. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 84).

B. *Chlor-Quecksilberlithium.* — Eine Verbindung krystallisirt in luftbeständigen Nadeln, eine andere ist zerfliefslich. BONSDORFF.

Quecksilber und Baryum.

A. *Baryum-Amalgam.* — 1. Wird auf galvanischem Wege dargestellt. (I, 413; II, 124) H. DAVY. Dasselbe ist sehr wenig flüssig; überzieht sich an der Luft mit einer grauen Haut, zersetzt sich langsam in reinem, schneller in Schwefelsäure haltendem Wasser. BERZELIUS u. PONTIN. — 2. Natriumamalgam, auf 1 Th. Natrium 100 Quecksilber haltend, verwandelt sich unter gesättigter Chlorbaryumlösung unter äufserst schwacher Gasentwicklung in Baryumamalgam. Man nimmt dieses aus der Flüssigkeit heraus, sobald die stärkere Gasentwicklung aufhört, trocknet es zwischen Papier und bringt es unter Steinöl. — Dasselbe hat ungefähr das anderthalbfache Volum des angewandten Natriumamalgams, ist fest, rauh, uneben, und lässt sich zwischen den Fingern zu einem sandig anzufühlenden Brei zerdrücken. An der Luft wird es in einiger Zeit zu Quecksilber und kohlensaurem Baryt. Unter Wasser entwickelt es Wasserstoffgas und bildet Barytwasser. Unter gesättigter Salmiaklösung bildet es ein ziemlich voluminoses Ammonium-Amalgam. Unter gesättigter Kupfervitriollösung kommt das Amalgam-Kügelchen sogleich ins Rotiren, wobei sich die Lösung in 2 entgegengesetzten Richtungen bewegt, lässt schwefelsauren Baryt in Flocken hervorkeimen, welche durch sich beimengendes Kupferoxydul und Kupferoxydhydrat mannigfache Färbungen erhalten, und herauswachsendem Moose gleichen, bis nach 15 bis 20 Minuten alles Baryum in schwefelsauren Baryt verwandelt ist. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 305).

B. *Schwefel-Quecksilberbaryum.* — Schwarzes Schwefelquecksilber löst sich etwas in wässrigem Schwefelbaryum. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 176).

C. *Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Baryt.* — Wässriger unterschwefligsaurer Baryt löst Quecksilberoxyd zu einer leicht zersetzbaren Flüssigkeit, aus welcher sich keine Krystalle erhalten lassen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 318).

[565] D. *Iod-Quecksilberbaryum.* — a. *Einfachsaures?* — Die Lösung des Iodquecksilbers in wässrigem Iodbaryum, durch Erkälten und Verdünnen vom überschüssigen Iodquecksilber befreit, liefert gelbliche, in Wasser lösliche Krystalle.

b. *Zweifachsaures?* — Die in der Hitze mit Iodquecksilber gesättigte wässrige Lösung des Iodbaryums setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers ab, und liefert, davon getrennt, beim Verdunsten Krystalle, welche wahrscheinlich 2 At. Iodquecksilber auf 1 Iodbaryum halten, und bei deren Austrocknen in der Wärme, so wie bei ihrer Auflösung in viel Wasser, sich Iodquecksilber abscheidet. P. BOULLAY.

E. *Brom-Quecksilberbaryum.* — Stark glänzende Säulen, an feuchter Luft zerfliefsend. v. BONSDORFF.

F. *Chlor-Quecksilberbaryum.* — 20 Th. Wasser, durch 8,7 krystallisirten salzsauren Baryt gesättigt, lösen bei 15,5° 16 Sublimat auf und beim mäfsigen Erhitzen noch 4 weiter. Die Auflösung hat ein spec. Gewicht von 1,9, und setzt beim Erkalten wenige kleine, wie es scheint, würfelförmige, Krystalle ab. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 364). — Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Chlorbaryums, mit gepulvertem Aetzsublimat geschüttelt und filtrirt, setzt beim freiwilligen Verdunsten zuerst Krystalle von Aetzsublimat ab, dann die Krystalle des Chlorsalzes, und zwar zuerst in, wie beim Prehnit, vereinigten Strahlen und Blättern, hierauf in kleinen Tafeln, welche schiefe rhombische Säulen sind, deren Seitenkantenwinkel = 95 und 85°. Die Krystalle verwittern in trockner Luft, sind übrigens luftbeständig. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 130).

Trocken.			Krystallisirt.			v. BONSDORFF. Strahlen.	v. BONSDORFF. Tafeln.
BaCl	104	27,75	BaCl	104	26,48	29,49	28,67
2HgCl	270,8	72,25	2HgCl	270,8	68,94	64,74	65,73
			2HO	18	4,58	5,77	5,60
BaCl,2HgCl	374,8	100,00	+ 2Aq	392,8	100,00	100,00	100,00

⌈G. *Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Baryt.* — $2(BaO,NO^5) + 2Hg^2O,NO^5$. — Entsteht beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Quecksilberoxydul als schwerer weifser Niederschlag, der aus kleinen Oktaedern oder der Combination des Würfels mit dem Oktaeder besteht. Freie Säure hindert die Entstehung des Doppelsalzes nicht. Man kann sich zu seiner Bereitung der Mutterlauge von der Darstellung des salpetersauren Quecksilberoxyduls bedienen. — Wasser zieht salpetersauren Baryt aus und lässt einen citronengelben Rückstand. — Löst sich sehr reichlich in der erwärmten Mutterlauge, und scheidet sich beim Erkalten in gröfseren Krystallen aus. STAEDELER (*Privatmittheilung*).

			Staedeler.
2BaO	153,2	56,89	56,88
$2Hg^2O$	416	20,97	20,89
$3NO^5$	162	22,14	22,23
	731,2	100,00	100,00 L.]

Quecksilber und Strontium.

A. *Strontium-Amalgam.* — 1. Auf galvanischem Wege darstellbar. (I, 413; II, 154). H. Davy. — 2. Man verfährt wie bei der Darstellung (2) des Baryumamalgams, entfernt jedoch das Strontiumamalgam, da es sich unter der Lösung des Chlorstrontiums schon in 3 Minuten zersetzt, schnell aus derselben. Es ist etwas dickflüssig; es zerfällt an der Luft schon in 6 bis 10 Stunden völlig zu Quecksilber und kohlensaurem Strontian; unter Wasser gibt es Wasserstoffgas und Strontianwasser. Böttger.

B. *Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Strontian.* — Wie unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Baryt. Rammelsberg.

C. *Iod-Quecksilberstrontium.* — Ganz wie Iod-Quecksilberbaryum. Boullay. — Gelbliche Krystalle, durch Kochen [566] von Iodquecksilber mit Strontianwasser zu erhalten. Berthemot.

D. *Brom-Quecksilberstrontium.* — a. *Einfachsaures.* — Krystalle, nach allen Verhältnissen in Wasser löslich.

b. *Zweifachsaures.* — 1 At. Bromstrontium, in seiner doppelten Wassermenge gelöst, nimmt bei 50° 3 At. Bromquecksilber auf. Die Lösung setzt beim Erkalten 1 At. Bromquecksilber ab, und liefert, hiervon abgegossen und verdunstet, kleine Krystalle, welche 2 At. Bromquecksilber auf 1 Bromstrontium halten. Bei ihrem Auflösen in Wasser bleibt Bromquecksilber, und die Flüssigkeit hält das Salz a. Löwig (*Mag. Pharm.* 33, 7).

E. *Chlor-Quecksilberstrontium.* — Luftbeständige, leicht in Wasser lösliche Nadeln. Bonsdorff.

[*Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Strontian.* — $2(SrO,NO^5) + 2Hg^2O,NO^5$. — Entsteht wie das Barytsalz, aber nur bei Anwendung concentrirter Lösungen. — Weifses oder schmutziggelbes Krystallpulver, aus wohlausgebildeten Oktaedern oder Oktaedern mit Würfelflächen bestehend. In der erwärmten Mutterlauge reichlich löslich. — Färbt sich im Lichte gelb. Staedeler.

			Staedeler.
2SrO	104	15,25	15,31
$2Hg^2O$	416	61,00	
$3NO^5$	162	23,75	
	682	100,00	

Quecksilber und Calcium.

A. *Calcium-Amalgam.* — 1. Wird aus Kalkhydrat auf galvanischem Wege dargestellt. (I, 413; II, 167). — Flüssig. — Ueberzieht sich an der Luft mit einer schwarzen, aus Kalk und Quecksilberoxydul [fein vertheiltem Quecksilber ?] bestehenden, Haut. Zersetzt sich unter Wasser in Quecksilber, Kalkwasser und Wasserstoffgas. Amalgamirt nicht Eisen, Berzelius und Pontin. — 2. Man übergiefst Kalium- oder

Natrium-Amalgam mit concentrirtem salzsauren Kalk. KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 89).

B. *Quecksilberoxyd-Kalk.* — Durch Kochen des Quecksilberoxyds mit Kalk und Wasser, Durchseihen und Abdampfen. — Gelbe, durchsichtige Krytalle. BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 1, 61).

C. *Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Kalk.* — Wie unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Baryt. RAMMELSBERG.

D. *Iod-Quecksilbercalcium.* — Wässriges Iodcalcium, in der Hitze mit Iodquecksilber gesättigt, lässt beim Erkalten einen Theil desselben fallen; die übrige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle, welche wohl 2 At. Iodquecksilber auf 1 At. Iodcalcium halten; aus ihnen scheidet Wasser Iodquecksilber ab, und gibt eine Lösung, welche beim Abdampfen eine gelbe Masse lässt. P. BOULLAY. — Durch Kochen von Iodquecksilber mit Kalk und Weingeist erhält man gelbliche Nadeln. BERTHEMOT.

E. *Brom-Quecksilbercalcium.* — Mit Bromquecksilber gesättigtes wässriges Bromcalcium liefert beim Verdunsten zuerst a. luftbeständige, stark glänzende Tetraeder und Oktaeder, in wenig Wasser sich zersetzend, aber beim Erwärmen sich völlig lösend, und beim Erkälten wieder krystallisirend, und hierauf bei weiterem Verdunsten. — b. Säulen oder Nadeln, selbst in trockner Luft sehr zerfliefslich, ohne Zweifel weniger Bromquecksilber haltend. v. BONSDORFF.

[567] F. *Chlor-Quecksilbercalcium.* — a. *Zweifachsaures.* — Die gesättigte wässrige Lösung des Chlorcalciums, in der Kälte mit Aetzsublimat gesättigt, liefert eine schwere, ölige Flüssigkeit, welche, in der Wärme oder unter der Evaporations-Glocke verdunstet, zuerst Krystalle von Salz b absetzt, dann beim Abkühlen Nadeln von Salz a, welches durch Lösen in Wasser und Verdunsten bei 30° in schönere Krystalle übergeführt wird. Grofse rhombische Tafeln mit Winkeln der Seitenkanten von 110 und 70° und, oft platt gedrückte, 6seitige Säulen. Sie verwittern unter der lufthaltenden Glocke über Vitriolöl; aber an der freien Luft zerfliefsen sie rasch. Nach einer ungefähren Analyse sind sie = $CaCl,2HgCl + 6\ Aq$.

b. *Fünffachsaures.* — 1. Das zuerst in Tetraedern und Oktaedern krystallisirende Salz. — 2. Wurde die Chlorcalciumlösung nicht völlig mit Aetzsublimat gesättigt, so erhält man bei langsamem Verdunsten in trockner Winterluft bei gelinder Wärme grofse Krystalle mit einer Menge Flächen, deren einer Hauptwickel 125° beträgt, und vielleicht einem Cuboaktaeder angehört. — Die Krystalle sind durchsichtig, stark glänzend und ziemlich luftbeständig. In Wasser werden sie weifs, und zersetzt, indem das Wasser vorzugsweise das Chlorcalcium auszieht; aber beim Erwärmen löst sich auch der Aetzsublimat, und die Lösung gibt beim Erkalten zuerst Krystalle von Aetzsublimat, dann von Salz b, während ein zerfliefsliches Salz gelöst bleibt. v. BONSDORFF.

Trocken.			Krystallisirt.			BONSDORFF. (1)	BONSDORFF. (2)
CaCl	55,4	7,56	CaCl	55,4	6,89	6,42	6,65
5HgCl	677	92,44	5HgCl	677	84,16	85,56	85,23
			8HO	72	8,95	8,02	8,12
CaCl,5HgCl	732,4	100,00	+8Aq	804,4	100,00	100,00	100,00

Es gelang GAY-LUSSAC u. THENARD nicht, durch die Volta'sche Säule der polytechnischen Schule zu Paris die Verbindung irgend eines Erdmetalls mit dem Quecksilber darzustellen.

Quecksiber und Magnium.

A. *Magnium-Amalgam.* — 1. Das Magnium vereinigt sich mit dem Quecksilber blofs in der Hitze, und bildet noch mit grofsen Mengen des letztern ein festes Amalgam. BUSSY. — 2. Auf galvanischem Wege (II, 203, 3 u. 4). — 3. Man übergiefst Kalium- oder Natrium-Amalgam mit Bittersalzlösung. KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 89). Das im Amalgam (2) enthaltene Magnium oxydirt sich langsam in reinem, schnell in Säurehaltendem Wasser. H. DAVY.

B. *Iod-Quecksilbermagnium.* — Wässriges Iodmagnium, in der Hitze mit Iodquecksilber gesättigt, lässt beim Erkalten einen Theil fallen; die übrige Flüssigkeit liefert grüngelbe Nadeln, wohl MgJ,2HgJ; diese zerfallen mit Wasser [568] in Iodquecksilber und eine Lösung, welche wohl MgJ,HgJ hält. BOULLAY.

C. *Brom-Quecksilbermagnium.* — Die Lösung des Bromquecksilbers in wässrigem Brommagnium gibt beim Verdunsten unter der Evaporationsglocke zuerst luftbeständige dünne breite Blätter [MgBr, 2HgBr?], hierauf sehr zerfliefsliche Krystalle [MgBr,HgBr?]. BONSDORFF.

D. *Chlor-Quecksilbermagnium.* — Wässrige salzsaure Bittererde von 1,58 spec. Gew. löst, besonders bei mäfsigem Erwärmen, viel Aetzsublimat auf, und bildet eine ölige Lösung von 2,83 spec. Gew., welche beim Erkalten viele Nadeln, und beim Abdampfen grauweifse, zerfliefsliche Häute gibt. J. DAVY. — Die mit Aetzsublimat gesättigte Lösung der salzsauren Bittererde liefert bei gelindem Verdunsten zuerst blättrige Krystalle des Salzes b, und hierauf, davon abgegossen, unter der Evaporationsglocke verdunstet, rhombische Säulen des Salzes a.

a. *Einfach-saures.* — Höchst zerfliefsliche, niedrige, rhombische Säulen, die scharfen Seitenkanten zuweilen abgestumpft.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
MgCl	47,4	25,93	MgCl	47,4	20,02	20,33
HgCl	135,4	74,07	HgCl	135,4	57,17	57,77
			6HO	54	22,81	21,90
MgCl,HgCl	182,8	100,00	+ 6Aq	236,8	100,00	100,00

b. *Dreifach-saures.* — Rhombische Blätter, welche durch den Schlag wie Gyps, in sehr schiefe Rhomben zerfallen; bei sehr langsamem Verdunsten grofse Säulen mit vielen Flächen, dem Glaubersalz ähnlich. Das Salz ist luftbeständig, und selbst bei 60 bis 70° unveränderlich. Es wird unter Wasser im ersten Augenblick milchig, löst sich aber dann als Ganzes, und liefert bei freiwilligem Verdunsten wieder die vorigen Krystalle. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 133).

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
MgCl	47,4	10,45	MgCl	47,4	9,51	9,65
3HgCl	406,2	89,55	3HgCl	406,2	81,47	81,08
			5HO	45	9,02	9,27
MgCl,3HgCl	453,6	100,00	+ 5Aq	498,6	100,00	100,00

Quecksilber und Cerium.

Chlor-Quecksilbercerium. — Luftbeständige Würfel. v. Bonsdorff.

Quecksilber und Yttrium.

Chlor-Quecksilberyttrium. — Würfel, welche zerfliefslich zu sein scheinen. v. Bonsdorff.

Quecksilber und Glycium.

Chlor-Quecksilberglycium. — Gerade rhombische Säulen. v. Bonsdorff.

[569]

Quecksilber und Alumium.

Alumium-Amalgam. — Kaliumamalgam, in die gebohrte Höhlung eines Alaun-Krystalls gebracht, geräth sogleich in eine drehende Bewegung, welche gegen $^1/_2$ Stunde dauert, nimmt ziemlich viel Alumium auf, und wird dickflüssiger. Klauer.

Quecksilber und Zirkonium.

Zirkonium-Amalgam. — Lässt man in, mit dem positiven Pol verbundene, schwach angefeuchtete Zirkonerde die negative Elektricität der Volta'schen Säule durch Kaliumamalgam übertreten, so erhält dasselbe die Eigenschaft, in Wasser einen weifsen Staub abzuscheiden, der sich wie Zirkonerde verhält. H. Davy.

Quecksilber und Silicium.

A. *Kieselsaures Quecksilberoxydul.* — Vierfach-kieselsaures Natron fällt das salpetersaure Quecksilberoxydul weifs. — Es fällt nicht die Sublimatlösung, gibt aber beim Abdampfen, oder, wenn die Lösungen concentrirt sind, ohne dieses, sehr kleine dunkle Krystalle. Walcker.

B. *Fluorsilicium-Halb-Fluorquecksilber.* — Hg^2F,SiF^2. — Man digerirt das frischgefällte, noch feuchte Quecksilberoxydul mit Kieselflusssäure, wobei es blassgelb wird; ein Theil der sauren Verbindung ist in der Flüssigkeit gelöst und schiefst beim Abdampfen in kleinen Krystallen an. Das Salz schmeckt schwach metallisch, löst sich ein wenig in reinem Wasser, reichlicher in Säure-haltendem; wird durch Salzsäure gefällt. Berzelius.

C. *Fluorsilicium-Einfach-Fluorquecksilber.* — HgF,SiF^2. — Durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Kieselflusssäure und Abdampfen. — Kleine, sehr blassgelbe Nadeln. — Diese entwickeln bei der Destillation Fluorsiliciumgas, worauf sich das Einfach-Fluorquecksilber, auf die (III, 524) angegebene Weise mehr oder weniger zersetzt, verflüchtigt. Sie zersetzen sich mit Wasser in eine *saure Lösung* und in ein gelbes *basisches Salz*, welches durch Ammoniak geschwärzt, dann durch Wasser wieder heller gemacht wird. Sie lösen sich vollständig in säurehaltigem Wasser; diese saure Lösung kommt bei frei-

willigem Verdunsten blofs bis zur Syrupdicke, und liefert erst beim Abdampfen in der Wärme Krystalle. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 200).

Quecksilber und Scheel.

A. *Scheelsaures Quecksilberoxydul.* — Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit einfach-scheelsaurem Natron einen gelben, erst geschmacklosen, dann schwach metallisch [570] schmeckenden, nicht in Wasser löslichen, Niederschlag, welcher bei starkem Trocknen dunkelgelb wird, und beim Glühen grüngelbe Scheelsäure lässt. ANTHON. — Da dieses Salz in Wasser unlöslich ist, so dient es zur quantitativen Bestimmung der mit Alkalien verbundenen Scheelsäure. Man sättigt das etwa überschüssige Alkali mit Salpetersäure bis zur anfangenden Fällung der Scheelsäure, mischt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, fügt zur Sicherheit noch etwas Ammoniak hinzu, und wäscht und glüht den Niederschlag. BERZELIUS.

			ANTHON.
Hg^2O	208	63,41	63
WO^3	120	36,59	37
Hg^2O,WO^3	328	100,00	100

B. *Scheelsaures Quecksilberoxyd.* — a. *Zweidrittel.* — Man fällt kochende Aetzsublimatlösung durch eine unzureichende Menge von einfach-scheelsaurem Natron. — Weifses schweres Pulver von schwach metallischem Geschmack. Wird durch kochende Natronlauge in rothes Oxyd verwandelt. Löst sich nicht in Wasser. Ueberschüssiges scheelsaures Natron gibt mit Sublimatlösung, statt eines weifsen, einen gelben, rothen oder schwarzen Niederschlag, oder alle 3 zusammen, durch Schlämmen von einander scheidbar. Der schwarze Niederschlag, der bei einem grofsen Ueberschuss von scheelsaurem Natron in der Siedhitze entsteht, scheint Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber zu sein. ANTHON. — b. *Anderthalb.* — Man fällt möglichst neutrale salpetersaure Quecksilberoxydlösung durch einfach-scheelsaures Natron. — Weifses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Lässt beim Glühen Scheelsäure. ANTHON (*Repert.* 76, 349).

a.			ANTHON.	b.			ANTHON.
3 HgO	324	57,45	56,0	2 HgO	216	37,5	38
2 WO^3	240	42,55	43,7	3 WO^3	360	62,5	63
3 HgO,2WO^3	564	100,00	99,7	2 HgO,3WO^3	576	100,0	101

C. *Dreifach-Schwefelscheel-Halb-Schwefelquecksilber.* — Hg^2S,WS^3. — Schwarzer Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Schwefelscheel-Einfach-Schwefelquecksilber.* — HgS,WS^3. — Bei richtigem Verhältniss von Aetzsublimatlösung und Dreifach-Schwefelscheelkalium entstehen pomeranzengelbe Flocken, nach dem Trocknen gelbbraun, von dunkelrothem Pulver, unter dem Polirstahl Glanz annehmend. — Beim Glühen erhält man Schwefel, Zinnober und zurückbleibendes Zweifach-Schwefelscheel. — Ist die Sublimatlösung vorwaltend, so erhält man einen schnell weifs werdenden Niederschlag; und bei vorherrschendem Dreifach-Schwefelscheelkalium einen schwarzen. — Fällt man die Sublimatlösung durch die Verbindung des Dreifach-Schwefelscheelkaliums mit scheelsaurem Kali (II, 482), so hat zwar der Niederschlag dieselbe gelbe Farbe, wie der reine, nimmt aber unter dem Pistill keine Politur an, und entwickelt beim Glühen viel schweflige Säure. BERZELIUS.

E. *Scheelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.* — Zweifach-scheelsaures Ammoniak gibt mit der möglichst neutralen salpetersauren

Quecksilberoxydlösung einen weifsen schweren Niederschlag. — Derselbe, bei 100° getrocknet, entwickelt bei 200 bis 250° noch Wasser und Ammoniak, und lässt ein [571] Gemenge von scheelsaurem Quecksilberoxyd und freier Scheelsäure, denn der Rückstand macht das Wasser milchig, was blofs die freie Scheelsäure thut. Das Salz wird durch Säuren und Alkalien zersetzt und löst sich nicht in Wasser. ANTHON.

	Ungefähre Berechnung.		ANTHON.
HgO	108	28,20	28,5
$2WO^3$	240	62,66	62,4
NH^3	17	4,44	8,9
2HO	18	4,70	
	383	100,00	99,8

Quecksilber und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Quecksilberoxydul.* — Molybdänsaures Kali erzeugt in der salpetersauren Auflösung des Quecksilbers einen weifsen (gelben, BERZELIUS), in 500 bis 600 Wasser löslichen, durch Salpetersäure zersetzbaren Niederschlag. HATCHETT. — Sublimatauflösung wird durch Molybdänsäure nicht gefällt. SCHEELE.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Halb-Schwefelquecksilber.* — — Hg^2S,MoS^3. — Das salpetersaure Quecksilberoxydul gibt mit dem in Wasser gelösten Dreifach-Schwefelmolybdänkalium einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher beim Glühen in übergehenden Zinnober und zurückbleibendes Doppelt-Schwefelmolybdän zerfällt. BERZELIUS.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelquecksilber.* — HgS,MoS^3. — Durch Fällen der Sublimatlösung. Hellbrauner Niederschlag, welcher durch die überschüssige Kaliumverbindung nicht verändert, durch überschüssige Sublimatlösung bald zerstört und weifs gefärbt wird, während sich die Flüssigkeit bläut, welcher nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver liefert, und welcher bei der Destillation erst Schwefel, dann Zinnober entwickelt, und Doppeltschwefelmolybdän zurücklässt. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 277).

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Halb-Schwefelquecksilber,* — Hg^2S,MoS^4. — Rothbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

E. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Einfach-Schwefelquecksilber.* — HgS,MoS^4. — Rother Niederschlag. BERZELIUS.

Quecksilber und Vanad.

A. *Vanadigsaures Quecksilberoxyd.* — Aus Aetzsublimatlösung, mit einem Vanadoxydsalz gemischt, schlägt Ammoniak ein Gemenge von vanadigsaurem Quecksilberoxyd und weifsem Präcipitat nieder, welches beim Glühen Vanadoxyd mit wenig Quecksilberoxyd lässt; hieraus lässt sich das Vanadoxyd durch kohlensaures Ammoniak ausziehen. Auf diese Weise wird das Vanad am vollständigsten aus seinen Lösungen niedergeschlagen, und quantitativ bestimmt. BERZELIUS (*Lehrb.*)

B. *Vanadsaures Quecksilberoxydul.* — a. *Einfach.* — Salpetersaure Quecksilberoxydullösung gibt mit einfach-vanadsaurem Ammoniak eine dunkelgelbe Milch, welche nach [572] einiger Zeit etwas absetzt und zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit wird. — b. *Zweifach.* —

Zweifach-vanadsaures Ammoniak gibt mit der Quecksilberlösung sogleich einen pomeranzengelben Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vanadsaures Quecksilberoxyd.* — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität entsteht ein citronengelber Niederschlag, doch bleibt die Flüssigkeit gelb, da das Salz ein wenig in Wasser löslich ist. Es schmilzt und krystallisirt beim Erkalten; durch Glühen wird es unvollständig zersetzt, sofern viel Quecksilberoxyd zurückgehalten wird; aber beim Glühen mit kohlensaurem Natron entweicht alles Quecksilber. — b. *Zweifach.* — Gelb, in Wasser löslich, daraus nicht durch Weingeist fällbar. BERZELIUS.

Quecksilber und Chrom.

A. *Chromsaures Quecksilberoxydul.* — a. *Dreiviertel.* — Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch chromsaures Kali (II, 541). Gegenwart salpetriger Säure hindert die Fällung durch Umwandlung der Chromsäure in Chromoxyd. — Auch zersetzt sich bei überschüssiger Salpetersäure ein Theil der Chromsäure mit Quecksilberoxydul in salpetersaures Chromoxyd und Quecksilberoxyd, und die Flüssigkeit wird amethystfarben, doch fällt dann bei weiterem Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul alles Chrom als chromsaures Quecksilberoxydul nieder. VAUQUELIN, MARX (*Schw.* 66, 107).

Lebhaft rothes Pulver zwischen ziegel- und scharlach-roth. Schwärzt sich im Lichte. — Es zerfällt in der Glühhitze in Sauerstoffgas, Quecksilberdampf und Chromoxyd. VAUQUELIN, GODON DE ST. MENIN (*A. Gehl.* 5, 598). Es wird durch Ammoniak in ein schwarzes Pulver verwandelt; welches neben dem Quecksilberoxydul ungefähr die Hälfte des Chroms in Gestalt von Chromoxyd hält; es wird durch Salzsäure in Kalomel und Chromsäure zersetzt; es löst sich wenig in Salpetersäure. HAYES. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in kochendem, zum Theil in Gestalt von Oxydsalz. H. ROSE (*Pogg.* 53, 124). Es löst sich etwas in wässrigem salzsauren und salpetersaurem Ammoniak. BRETT.

			GODON.	GM.
16Hg	1600	80,97	80,0	79,86
8 O	64	3,24	. .	6,51
9 O	72	3,64		
$3Cr^2O^3$	240	12,15	12,6	12,32
$4Hg^2O,3CrO^3$	1976	100,00		98,69

Bei beiden Analysen wurde das Salz durch Destillation zersetzt; bei der meinigen wurde das Sauerstoffgas gemessen; der Verlust rührte von kleinen Mengen von Wasser und Salpetersäure her.

⌈b. *Einfach.* — Der Niederschlag a verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in ein krystallisches Pulver, welches aus dem normalen Salze besteht. Dieses entsteht auch, wenn man die Lösung von Cyanquecksilber und chromsaurem Kali ⌈(als grofse blättrige hellgelbe Krystalle aus einer Lösung gleicher Atome von einfach-chromsaurem Kali und Cyanquecksilber erhalten) L.⌉ mit Aetzsublimat oder salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt und gerade so viel Salpetersäure zusetzt, als hinreicht, um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Beim Erkalten der fast zum Kochen erhitzten Lösung scheidet sich das Salz als feines Krystallpulver aus. — Salzsäure fällt den ganzen Queck-

silbergehalt aus der Lösung des Salzes in Salpetersäure; Kali und Ammoniak erzeugen darin schwarze Niederschläge.

			Darby.	
Hg^2O	208	80		
CrO^3	52	20	19,1	19,5
Hg^2,CrO^3	260	100		

W.]

B. *Chromsaures Quecksilberoxyd.* — Einfach-chromsaures Kali gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Aetzsublimat (nicht mit Bromquecksilber, Caillot) einen Niederschlag [573] von der Farbe des Oxydulsalzes, und die Flüssigkeit hält zweifach-chromsaures Kali. Er löst sich in einem Ueberschuss des salpetersauren und besonders des salzsauren Quecksilberoxyds mit gelber Farbe. Gm.

[C. *Zweifach-chromsaures Ammoniak mit Einfach-Chlorquecksilber.* — Beim Lösen gleicher Atome von zweifach-chromsaurem Ammoniak und Aetzsublimat in Wasser und Eindampfen der Flüssigkeit erhält man nach Darby tiefrothe Krystalle von der folgenden Zusammensetzung.

			Darby.	
NH^3	17	6,63		
$2CrO^3$	104	40,56	40,4	40,8
$HgCl$	135,4	52,81		
$NH^3,2CrO^3 + HgCl$	256,4	100,00		

Richmond u. Abel (*Chem. Soc. Qu. J.* 3, 202) finden, dass dieses Salz nicht $NH^3,2CrO^3$, sondern $NH^4O,2CrO^3$ enthält, und dass seine Zusammensetzung nach der Stärke der Lösung, aus der es krystallisirt, verschieden ist. Sie lösten ungefähr gleiche Gewichtsmengen von zweifach-chromsaurem Ammoniak und Aetzsublimat in einer ziemlich grofsen Menge Wasser und liefsen erkalten. Dabei schied sich ein Theil des Chlorquecksilbers wieder aus und wurde aus der Flüssigkeit entfernt. Die Lösung wurde nur so weit eingedampft, dass sich beim Erkalten einige Krystalle ausschieden. Diese waren schöne grofse sechsseitige Prismen, von prächtig rother Farbe. Sie wurden mit Fliefspapier und darauf im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. Beim weiteren Eindampfen entstand eine zweite Krystallisation von demselben Aussehen wie die erste, und die Mutterlauge gab beim weiteren Eindampfen auch Krystalle, die den früher gebildeten sehr ähnlich, aber mehr nadelförmig waren. Die Producte der ersten und zweiten Krystallisation geben bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $NH^4O,2CrO^2 + HgCl + Aq$ gut übereinstimmten (a); die der dritten (b) führen zu der Formel $3(NH^4O,2CrO^3) + HgCl$.

			Richmond u. Abel. a	
$2CrO^3$	104,0	37,96	37,9	38,19
Hg	100	36,39	36,2	36,49
Cl	35,5	12,92		
N	14,0	5,09		
5H	5	1,82	1,83	1,87
2O im Wasser	16	5,82		
$NH^4O,2CrO^3 + HgCl + Aq$	274,5	100,00		

			Richmond u. Abel. b	
$6CrO^3$	312	59,44	59,43	59,52
Hg	100	18,99	18,90	18,91
$3NH^3$	51	9,69		
3HO	27	5,13		
Cl	35,5	6,75		
$3NH^4O,2CrO^3 + HgCl$	525,5	100,00		

Darby's Salz scheint überschüssigen Sublimat enthalten zu haben.

D. *Einfach-chromsaures Kali und Einfach-Chlorquecksilber.* — 1. Beim Vermischen einer Lösung von einfach-chromsaurem Kali mit Aetzsublimat entsteht ein ziegelrother Niederschlag, der aus chromsaurem Quecksilberoxyd B besteht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Eindampfen kleine hellrothe Krystalle, welche sich leicht in Wasser mit gelber Farbe lösen. — 2. Dasselbe Salz bildet sich beim Vermischen gleicher Atome von chromsaurem Kali und Einfach-Chlorquecksilber oder von 2 At. des ersten und 1 At. des letztern und Zusatz von so viel Salzsäure, dass der beim Vermischen der Lösungen entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. DARBY.

KO	47,2	12,76	13,3	12,1
CrO^3	52,0	14,05	13,3	13,4
2Hg	200,0	54,05	.	51,2
2Cl	70,8	19,14	21,3	21,1
$KO,CrO^3+2HgCl$	370,0	100,00	. .	97,8

E. *Zweifach-chromsaures Kali mit Einfach-Chlorquecksilber.* — Beim Eindampfen der Lösung gleicher Atome von zweifach-chromsaurem Kali und Aetzsublimat erhält man das wasserfreie Doppelsalz in schönen rothen spiefsigen Krystallen. DARBY.

			DARBY.
KO	47,2	16,48	
$2CrO^3$	104,0	36,28	34,55
Hg	100,0	34,89	36,60
Cl	35,4	12,35	14,80
$KO,2CrO^3 + HgCl$	286,6	100,00	

W.]

Quecksilber und Mangan.

A. *Mangan-Amalgam.* — Natriumamalgam, mit einer concentrirten Lösung des Chlormangans übergossen, nimmt unter Wasserstoffgasentwicklung viel Mangan auf, und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse von höckriger schwärzlicher Oberfläche. Durch Fliefspapier von der wässrigen Flüssigkeit befreit, und an der Luft erhitzt, läuft es mit den Farben des Stahls an, wird unter Verdampfen von Quecksilber zu einem steifen Teige, und lässt endlich braunes Manganoxydoxydul. Unter Wasser entwickelt das Amalgam Bläschen von Wasserstoffgas, noch mehr unter Säure-haltigem; berührt man es dann mit einem Platindraht, so wird die Gasentwicklung stürmisch. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 350). Unter concentrirtem schwefelsauren Manganoxydul entwickelt das Natriumamalgam Wasserstoffgas unter Abscheidung des Manganoxyduls. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 283).

Uebermangansaures Kali fällt nicht die Aetzsublimatlösung. FROMHERZ.

B. *Brom-Quecksilbermangan.* — Hellrothe Säulen, auch in ziemlich trockner Luft schnell feucht werdend. v. BONSDORFF.

C. *Chlor-Quecksilbermangan.* — Wässriges Einfach-Chlormangan, mit Aetzsublimat gesättigt, lässt beim Verdunsten in der lufthaltenden Glocke über Vitriolöl zuerst Aetzsublimat anschiefsen, und gibt dann grofse, durchsichtige, hellrothe, gerade rhombische Säulen. *Fig.* 65, ohne t-Fläche. $1 : 1^1 = 86\frac{1}{2}$ bis 70°; u' : u ungefähr = 114°; auch 6-, 8- und 10-seitige Säulen [etwa *Fig.* 74?]. Die Krystalle verwittern

unter der Evaporationsglocke, halten sich an ziemlich trockner Luft, und zerfliefsen schnell an feuchter. v. BONSDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
MnCl	63,4	31,89	MnCl	63,4	27,00	26,15
HgCl	135,4	68,11	HgCl	135,4	57,67	57,60
			4HO	36	15,33	16,25
MnCl,HgCl	198,8	100,00	+ 4Aq	234,8	100,00	100,00

Quecksilber und Arsenik.

A. *Arsen-Amalgam.* — Wenn man gepulvertes Arsen mit Quecksilber über dem Feuer unter Umrühren erhitzt, so erhält man eine graue Verbindung von 5 Th. Quecksilber und 1 Arsen. BERGMAN. — DRANTY (*J. Chim. med.* 12, 650) sublimirt in einer Röhre ein inniges Gemenge von Quecksilberoxyd, arseniger Säure und Kohle. Hierbei erhält man aber nach LASSAIGNE (ebendas.) kein Amalgam, sondern ein Gemenge von Quecksilber, Arsen und arseniger Säure. — Natriumamalgam, mit befeuchteter arseniger Säure in Berührung, erhitzt sich sogleich, und scheidet Arsen als ein schwarzbraunes Häutchen ab, nimmt aber nichts davon auf. BÖTTGER.

[574] B. *Arsenigsaures Quecksilberoxydul.* — Wässrig arsenige Säure und arsenigsaures Kali geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. — Ist das arsenigsaure Kali durch Zersetzung des arsenigsauren Baryts mit schwefelsaurem Kali erhalten, so gibt es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen bleibend weifsen Niederschlag; aber wässriges Kali, kochend mit arseniger Säure gesättigt, und durch Erkälten von ihrem Ueberschusse befreit, gibt einen weifsen Niederschlag, welcher aber bald grau und beim Erwärmen schwarz wird. SIMON (*Pogg.* 40, 442). Sollte letzteres arsenigsaures Kali noch kohlensaures enthalten? — Dasselbe Salz erhält man durch Digestion des Quecksilbers mit wässriger Arsensäure. BERZELIUS.

C. *Arsenigsaures Quecksilberoxyd.* — Arsenige Säure fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxyd ein weifses Pulver, welches in arsenigsaurem Kali mit bräunlicher Farbe, so wie in Salpetersäure, löslich ist.

D. *Arsensaures Quecksilberoxydul.* — a. *Halb.* — 1. Salpetersaures Quecksilberoxydul, in concentrirte Arsensäure getröpfelt, gibt einen weifsen Niederschlag, der sich anfangs in der überschüssigen Arsensäure wieder löst, aber bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung bleibend wird. Er bleibt beim Waschen weifs, wird aber beim Trocknen roth. — 2. Fügt man Arsensäure oder arsensaures Natron zur Quecksilberlösung, so wird zuerst eine weifse Verbindung des arsensauren Quecksilberoxyduls mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, welche aber, besonders schnell in der Wärme, durch Gelb, Orange und Roth in das purpurrothe reine arsensaure Quecksilberoxydul übergeht. — Löst man das nach (1 oder 2) erhaltene Salz in warmer Salpetersäure, und stumpft diese allmälig mit Ammoniak ab, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der bei fortgesetztem Erwärmen roth wird. SIMON.

Bald braunroth, bald purpurroth, aus feinen Nadeln bestehend. Entwickelt, nach dem Trocknen bei 100°, bei stärkerm Erhitzen etwas Krystallwasser, gibt dann Quecksilber, und lässt gelbes arsensaures Quecksilberoxyd, welches bei stärkerm Erhitzen in Quecksilber, arsenige Säure und Sauerstoffgas zerfällt. — Gibt mit kalter concentrirter Salzsäure sich lösende Arsensäure und Kalomel, welches beim Kochen

in Quecksilber und sich lösenden Aetzsublimat zerfällt. Wird beim Kochen mit Salpetersäure in arsensaures Quecksilberoxyd verwandelt, löst sich in kalter unverändert, daraus durch Ammoniak fällbar. Löst sich sehr wenig in wässrigem salpetersauren Ammoniak, aus dem es sich beim Verdunsten schön roth und krystallisch ausscheidet. Löst sich durchaus nicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. Simon (*Pogg.* 41, 424).

	Trocken.		Simon.		Krystallisirt.		Simon.
$2 Hg^2O$	416	78,34	80,1	$2 Hg^2O$	416	75,77	77,25
AsO^5	115	21,66	19,9	AsO^5	115	20,95	19,20
				2 HO	18	3,28	
$2 Hg^2O,AsO^5$	531	100,00	100,0	+ 2 Aq	549	100,00	

[575] b. *Einfach.* — Man kocht Quecksilberoxydul oder das Salz a mit wässriger Arsensäure zur Trockne ein, zerreibt die weifse Masse nach dem Erkalten mit Wasser, wäscht das Pulver und trocknet es im Wasserbade, wodurch es alles Wasser verliert. — Weifs, nicht krystallisch. — Verwandelt sich beim Glühen unter Entwicklung von Quecksilber in arsensaures Quecksilberoxyd, welches sich dann weiter zersetzt. Wird durch behutsamen Zusatz von Kalilauge in Salz a verwandelt. Verhält sich gegen Salzsäure und kochende Salpetersäure wie Salz a. Löst sich schwieriger als dieses in kalter Salpetersäure, und wird daraus in der Wärme bei allmäligem Zusatz von Ammoniak als Salz a gefällt. Löst sich nicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. Simon.

			Simon.
Hg^2O	208	64,4	62,66
AsO^5	115	35,6	37,34
Hg^2O,AsO^5	323	100,0	100,00

E. *Arsensaures Quecksilberoxyd.* — Arsensäure erzeugt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und arsensaures Natron erzeugt mit Sublimatlösung einen gelben, in Arsensäure und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Auch durch Erhitzen von Quecksilber mit trockner Arsensäure erhält man unter Entwicklung arseniger Säure gelbes arsensaures Quecksilberoxyd. Bergman.

F. *Dreifach-Schwefelarsen-Halb-Schwefelquecksilber.* — $2 Hg^2S,AsS^3$. — Durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit der gesättigten Lösung des Operments in wässrigem Schwefelnatrium. — Schwarzer Niederschlag. — Entwickelt beim Erhitzen unter heftigem Verknistern Quecksilber, und sublimirt sich dann als G, a. Berzelius.

G. *Dreifach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelquecksilber.* — a. *Halbsaures.* — $2 HgS,AsS^3$. — Durch Sublimation von F. Dunkelgefärbt, fast schwarz; glänzend, undurchsichtig, von dunkelrothem Pulver. Berzelius.

b. *Einfach.* — HgS,AsS^3. — Durch Fällung des Aetzsublimats. Die Sublimatlösung darf nicht vorwalten, sonst färbt sie den Niederschlag unter Zersetzung weifs. — Pomeranzengelbe Flocken, nach dem Trocknen dunkelbraun und von dunkelgelbem Pulver. Schmilzt in der Hitze und sublimirt sich dann unzersetzt zu einer durchscheinenden, gelblichen, im Querbruche grauen, metallglänzenden Masse, die ebenfalls ein gelbes Pulver gibt. Berzelius (*Pogg.* 7, 149).

H. *Fünffach-Schwefelarsen-Halb-Schwefelquecksilber.* — $2 Hg^2S, AsS^5$. — Durch Fällen eines Quecksilberoxydulsalzes. Der schwarze Niederschlag entbindet beim Erhitzen unter heftigem Verknistern Quecksilber, und sublimirt sich dann als I.

[576] I. *Fünffach-Schwefelarsen-Einfach-Schwefelquecksilber.* — $2 HgS, AsS^5$. — 1. Man sublimirt H. — 2. Sowohl das halb- als das drittel-saure Fünffach-Schwefelarsennatrium gibt mit Quecksilberoxydsalzen einen dunkelgelben Niederschlag, der unzersetzt sublimirbar ist. Das Sublimat ist schwarz, glänzend, und gibt ein schmutzigrothes Pulver. Berzelius (*Pogg*, 7, 29).

K. *Chlor- und Arsen-Quecksilber.* — a. $Hg^3As, 3HgCl$ oder $As, 3Hg^2Cl$. — Der Niederschlag, welchen Arsenwasserstoffgas in Aetzsublimatlösung hervorbringt. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet. — Braungelb. — Gibt beim Erhitzen in einer Glasröhre, ohne alle Gasentwicklung, Arsen und Kalomel und ein gelbrothweifses Sublimat, welches vielleicht die unzersetzte Verbindung ist. Färbt sich, nach dem Auswaschen unter viel Wasser aufbewahrt, schwarz, und verwandelt sich endlich in Quecksilberkügelchen, während das Wasser Salzsäure und arsenige Säure hält. $Hg^6, As, Cl^3 + 3 HO = 6 Hg + AsO^3 + 3 HCl$. Man muss daher bei dem Durchleiten des Arsenwasserstoffgases durch den Aetzsublimat einen Theil desselben ungefällt lassen; hierdurch wird der Niederschlag vor der Zersetzung geschützt. — Verwandelt sich unter schwach erwärmter Salpetersäure in Kalomel. H. Rose (*Pogg.* 51, 423).

			H. Rose.
6 Hg	600	76,8	76,80
As	75	9,6	
3 Cl	106,2	13,6	13,43
$Hg^3As, 3HgCl$	781,2	100,0	

b. $Hg^2As, 2HgCl$ oder $As, 2Hg^2Cl$. — Schon Berzelius (*Schw.* 21, 339) erhielt beim Erhitzen von Arsen mit Kalomel neben etwas Dreifach-Chlorarsen ein braunrothes, zum Theil durchsichtiges Sublimat, von gelbem Pulver, Quecksilber, Arsen und Chlor haltend. — Man erhitzt ein inniges Gemenge von 1 Th. Arsen und 3 Kalomel in einem Kolben im Sandbade, bis sich das Meiste sublimirt hat. Auf dem Boden bleibt eine harte rothgelbe Masse mit Quecksilberkügelchen; das Sublimat besteht aus dreierlei Stoffen: Auf einer gelben oder rothgelben, harten, dichten Masse von veränderlicher Zusammensetzung, sitzen kleine undurchsichtige braune, dendritische Krystalle, der folgenden Verbindung c, und gröfsere hyacinthrothe Krystalle der hier zu betrachtenden Verbindung b.

Das rothgelbe Pulver dieser Verbindung schwärzt sich sehr langsam im Sonnenlichte. — Beim Erhitzen verflüchtigt sich b zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Quecksilber, Arsen und Dreifach-Chlorarsen. $3(Hg^4, As, Cl^2) = 12 Hg + As + 2 AsCl^3$. — Unter Wasser, besonders unter kochendem, wird b völlig zu Quecksilber, Arsen, und sich lösender arseniger und Salz-Säure. $3(Hg^4, As, Cl^2 + 6 HO = 12 Hg + As + 2 AsO^3 + 6 HCl$. — Auch Aetzsublimat liefert beim Erhitzen mit Arsen ein braunrothes Sublimat, daneben aber viel Dreifach-Chlorarsen. Capitaine.

[577]

			Capitaine.
4Hg	400	73,29	68 bis 70 bis 71 bis 73 bis 75
As	75	13,74	
2Cl	70,8	12,97	12 14
$Hg^2As,2HgCl$	545,8	100,00	

Aus den verschiedenen Ergebnissen bei der Analyse verschiedener Proben der Verbindung schliefst Capitaine, dass ihr abwechselnde Mengen der Verbindung c beigemengt seien.

c. HgAs,HgCl oder As,Hg^2Cl. — Wird neben b in undurchsichtigen braunen, dendritischen Krystallen sublimirt erhalten. — Das gelbe Pulver dieser Verbindung färbt sich im Sonnenlichte, auch wenn es sich in einem trocknen luftleeren Raume befindet, in einigen Augenblicken grünlich, dann immer dunkler und endlich schwarz. Sie verhält sich beim Erhitzen wie b, indem sie sich nur einem Theil nach in Quecksilber, Arsen und Dreifach-Chlorarsen zersetzt. $3(Hg^2,As,Cl) = 6Hg + 2As + AsCl^3$. Auch zersetzt sie sich unter Wasser, wie b. $3(Hg^2,AsCl) + 3HO = 6Hg + 2As + AsO^3 + 3HCl$. Capitaine (*J. Pharm.* 25, 559; auch (*J. pr. Chem.* 18, 422).

			Capitaine.	
2Hg	200	64,43	64,11 bis	65,18
As	75	24,16	23,50	22,93
Cl	35,4	11,41	11,76	11,89
HgAs,HgCl	310,4	100,00	99,37	100,00

L. *Salpeter- und arsen-saures Quecksilberoxydul.* — 1. Schichtet man über eine Lösung des halb-arsensauren Quecksilberoxyduls in ziemlich starker Salpetersäure ein gleiches Volum Wasser, und hierüber wässriges Ammoniak, so setzt sich bei längerem ruhigen Hinstellen das Doppelsalz in weifsen Warzen und Nadeln ab. Bei zu raschem Mischen mengt sich viel graues Pulver, so wie rothes halb-arsensaures Quecksilberoxydul bei. — 2. Fügt man zu der salpetersauren Lösung des halb-arsensauren Quecksilberoxyduls in der Wärme unter Schütteln allmälig so viel Ammoniak, dass eben das halb-arsensaure Oxydul niederfallen will, so erhält man beim Erkalten die Verbindung in Warzen, aber nicht in Nadeln. — 3. Beim Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch sehr wenig Arsensäure erhält man die Verbindung als weifses Pulver. Bei zu viel Arsensäure wird der Niederschlag gelb oder orange. — Gelblichweifs, warzenförmig oder nadelförmig. — Entwickelt beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl salpetrige Säure. Aus seiner Lösung in Salpetersäure fällt Ammoniak, in richtigem Verhältnisse zugefügt, halbarsensaures Quecksilberoxydul. Simon (*Pogg.* 41, 424).

	Ungefähre Berechnung.		Simon.
$3Hg^2O$	624	78,69	80,24
AsO^5	115	14,50	13,34
NO^5	54	6,81	
$2Hg^2O,AsO^5 + Hg^2O,NO^5$	793	100,00	

[578] **Quecksilber und Antimon.**

A. *Antimon-Amalgam.* — Quecksilber wirkt in der Kälte nicht auf das Antimon; es vereinigt sich mit ihm, wenn man 3 Th. erhitztes Quecksilber zu 1 geschmolzenem Antimon giefst, und die Masse einige Minuten durcheinander reibt. Das Amalgam ist weich, und verliert bei

längerem Reiben an der Luft oder beim Schütteln mit Wasser sein Antimon in Gestalt eines schwarzen Pulvers. WALLERIUS (Dessen *physische Chemie* 2, 1, 84). Man kann auch 2 Th. Antimon mit wenig Salzsäure in einem Mörser reiben, und unter fortwährendem Reiben allmälig 1 Th. Quecksilber hinzutröpfeln. RUDOLFI (ebendas. 85). — Bringt man Natriumamalgam unter eine gesättigte Brechweinsteinlösung, so wird, unter Entwicklung von eigenthümlich riechendem und mit blendend weifser Flamme verbrennenden [Antimon-?] Wasserstoffgas, das Antimon in schwarzgrauen metallglänzenden Schuppen ausgeschieden, ohne sich mit dem Quecksilber zu vereinigen. BÖTTGER.

B. *Antimonsaures Quecksilberoxydul.* — Antimonsaures Kali gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen pomeranzengelben, nicht in Wasser löslichen Niederschlag. — Das salpetersaure Quecksilberoxydul dient daher zur quantitativen Bestimmung der an Alkalien gebundenen Antimonsäure, wie zu der der Scheelsäure (III, 567). BERZELIUS.

C. *Antimonsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Beim Erhitzen von 1 Th. Antimon mit 8 Quecksilberoxyd erhält man unter Erglühen der Masse und unter Ueberdestilliren von hergestelltem Quecksilber dieses Salz als ein dunkelolivengrünes Pulver, welches mäfsige Glühhitze aushält, sich beim stärkeren Erhitzen in Sauerstoffgas, verdampfendes Quecksilber und zurückbleibende Antimon-, dann antimonige Säure zersetzt, und welches von Alkalien und den meisten Säuren fast gar nicht, von Schwefelsäure nur schwierig angegriffen wird. Die kleine Menge, welche sich in kochender Salzsäure löst, wird durch Ammoniak hellgrün gefällt. — 2. Wässriges antimonsaures Kali gibt mit Quecksilberoxydsalzen einen pomeranzengelben Niederschlag. BERZELIUS.

D. *Fünffach-Schwefelantimon-Halb-Schwefelquecksilber.* — $3Hg^2S,SbS^5$. — Das Schlippesche Salz gibt mit Quecksilberoxydulsalzen bei jedem Verhältnisse einen schwarzen Niederschlag. RAMMELSBERG.

E. *Fünffach-Schwefelantimon-Einfach-Schwefelquecksilber.* — $3HgS,SbS^5$. — Man fügt zu der Lösung des Schlippeschen Salzes allmälig Aetzsublimatlösung, so dass erstere überschüssig bleibt. — Dunkelpomeranzenfarbener, nach dem Trocknen brauner Niederschlag. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 229).

Fällt man die Lösung des Schlippeschen Salzes durch einen grofsen Ueberschuss von Sublimatlösung, oder erhitzt man den Niederschlag E mit derselben, so erhält man einen weifsen Körper = $(3HgS,SbS^5) + 3HgCl + 3HgO$. — Derselbe entwickelt beim Erhitzen in der Retorte unter dunkler Färbung schweflige Säure, hierauf Quecksilber und Dreifach-Chlorantimon, [579] und lässt schwarzes Schwefelquecksilber, welches sich endlich auch sublimirt. $2[(3HgS,SbS^5) + 3HgCl + 3HgO] = 3SO^2 + 2SbCl^3 + 5Hg + 13HgS$. — Kalilauge schwärzt die weifse Verbindung sogleich, durch Umwandlung in reines Schwefelquecksilber, und nimmt Antimonsäure (durch Salpetersäure fällbar) nebst Chlor auf. [Sollte dem Schwefelquecksilber nicht etwas Quecksilberoxyd beigemengt sein? Denn $(3HgS,SbS^5) + 3HgCl + 3HgO + 4KO = 8HgS + HgO + KO,SbO^5 + 3KCl$.] — Einfache Säuren wirken wenig auf die weifse Verbindung, Salpetersalzsäure löst sie leicht. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
9Hg	900	69,92	70,22
Sb	129	10,02	9,60
8S	128	9,95	9,68
3Cl	106,2	8,25	8,99
3O	24	1,86	1,51
	1287,2	100,00	100,00

Quecksilber und Tellur.

A. *Tellur-Amalgam.* — Zinnweifs, körnig. KLAPROTH, BERZELIUS.

B. *Tellurigsaures Quecksilberoxydul.* — Dunkelgelber Niederschlag, sich nach einiger Zeit bräunlich färbend, und an der Luft in tellurigsaures Quecksilberoxyd verwandelnd. BERZELIUS

C. *Tellurigsaures Quecksilberoxyd.* — Bildet, durch doppelte Affinität erzeugt, mit der Flüssigkeit eine weifse Milch, aus der es sich nicht absetzt. BERZELIUS.

D. *Tellursaures Quecksilberoxydul.* — Feingepulvertes krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul, mit wässrigem einfach-tellursaurem Kali übergossen, gibt einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Fällt man die salpetersaure Quecksilberoxydullösung durch tellursaures Kali, so ist der Niederschlag anfangs zwar auch gelbbraun, wird aber wegen der freien Säure in der Quecksilberlösung bald blassgelb, vielleicht zu *zweifach-tellursaurem* Quecksilberoxydul. BERZELIUS.

E. *Tellursaures Quecksilberoxyd.* — Voluminose weifse Flocken. BERZELIUS.

F. *Zweifach-Schwefeltellur-Halb-Schwefelquecksilber.* — $3Hg^2S,TeS^2$. — Der dunkelbraune Niederschlag verwandelt sich beim Erhitzen unter zischender Entwicklung von Quecksilber in die folgende Verbindung.

G. *Zweifach-Schwefeltellur-Einfach-Schwefelquecksilber.* — $3HgS,TeS^2$. — Gelbbraun. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Schwefel und sublimirt sich dann als ein dunkelgraues Gemisch von Schwefel- und Tellur-Quecksilber, von schwarzgrauem Pulver. BERZELIUS.

Quecksilber und Wismuth.

Wismuth-Amalgam. — Das Quecksilber verquickt das Wismuth schon bei gewöhnlicher Temperatur; schneller erhält man die Verbindung, wenn man 2 Th. heifses Quecksilber [580] in 1 geschmolzenes Wismuth giefst. Das anfänglich weiche Amalgam wird allmälig krystallisch körnig. — Natriumamalgam, mit feuchtem einfach-salpetersauren Wismuth oder mit salpetersaurer Wismuthlösung in Berührung, liefert unter Wasserstoffgasentwicklung und Abscheidung von schwarzem pulvrigen Wismuth ein dickes Amalgam. BÖTTGER. — Wenig Wismuth nimmt dem Quecksilber wenig von seiner Flüssigkeit, und dient daher zu seiner Verfälschung; gibt aber nach LUCAS (*N. Tr.* 10, 1, 195) schon, wenn es $^1/_{5000}$ beträgt, beim Schütteln an der Luft ein schwarzes Pulver. — Es lässt sich sogar 1 Th. Wismuth, in 1200000 Quecksilber gelöst, durch Zusatz von Kaliumamalgam und Wasser erkennen; hier erhebt sich durch eine galvanische Wirkung das Wismuth als ein schwarzes Pulver und hängt sich an die Wandungen des Gefäfses. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 34, 192).

Quecksilber und Zink.

A. *Zink-Amalgam.* — Die Verbindung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, beim Zusammenreiben von Zinkfeile mit Quecksilber; leicht in der Hitze, noch etwas unter dem Siedpuncte des Quecksilbers; und noch leichter beim Mischen der flüssigen Metalle. — Eine Zinkstange, bei gewöhnlicher Temperatur 10 Tage lang zur Hälfte in Quecksilber getaucht, wird nach unten zugespitzt und bedeckt sich vorzüglich am obern Theil des eingetauchten Endes mit 6seitigen Tafeln von Amalgam. DANIELL. —

Ist Zink mit Quecksilber und verdünnter Säure in Berührung, so wird es auf galvanischem Wege (I, 321) mit Quecksilber überzogen, welches dann ins Innere dringt und sämmtliches Zink in ein Amalgam verwandelt. — So wie das Zink mit Quecksilber überzogen ist, hört die Wasserstoffgasentwicklung und Lösung des Zinks auf, aber sie tritt wieder ein, sobald das Amalgam mit Eisen, Kupfer oder Platin in Berührung gebracht wird, an welche Metalle dann das Quecksilber übertritt. Döbereiner (*Schw.* 17, 238). — Natriumamalgam unter concentrirter Zinkvitriollösung bildet ein dickflüssiges Zinkamalgam. Böttger.

Gewöhnlich bereitet man das Amalgam, indem man das Zink nach dem Schmelzen so weit abkühlt, als es, ohne zu erstarren, ertragen kann, und dann das Quecksilber in einem feinen Strom unter beständigem Umrühren hinzugiefst. Ohne diese Vorsicht verdampft ein Theil des Quecksilbers, bisweilen unter Herausschleudern der Masse.

8 Th. Zink auf 1 Quecksilber: Sehr spröde.

1 Th. Zink auf 4 oder 5 Quecksilber: Das Amalgam für das Reibzeug der Elektrisirmaschine von Higgins u. Adams. Spröde, pulverisirbar.

1 Th. Zink auf 6 Quecksilber: Zinnweifs, körnig, spröde, schmilzt beim Siedpunct des Olivenöls, entwickelt aber erst bei stärkerer Hitze Quecksilber. Bei dunklem Glühen decrepitirt es stark, bei stärkerem verbrennt es mit lebhaftem Glanze. Es hält sich in trockner Luft. Kalte verdünnte Salpetersäure zersetzt es leicht, und lässt das Quecksilber so lange unverändert, bis sich zuvor alles Zink gelöst hat. Verdünnte Schwefel- oder Salz-Säure wirken nur langsam. Auch Ammoniak und Salmiak nehmen sehr langsam, unter Wasserzersetzung, Zink daraus auf. Das Zinkamalgam fällt aus den neutralen Salzen des Chroms, Urans, Mangans und |581| Eisens blofs das Oxyd; aber aus denen des Kobalts, Nickels und Kupfers das Metall, welches sich mit dem Quecksilber vereinigt. Damour (*Ann. Mines 3 Ser.* 15, 41; auch *J. pr. Chem.* 17, 345).

Aus einem an Quecksilber reicheren Amalgam schiefsen bei langsamem Erkalten 6seitige Blättchen an, welche 2 Th. Zink auf 5 Quecksilber enthalten. Der flüssig bleibende Theil ist eine Auflösung von Zink im überschüssigen Quecksilber. 1 Th. Zink, in 8000 Quecksilber gelöst, lässt sich durch das schwarze Pulver erkennen, welches beim Schütteln mit Luft entsteht. Lucas.

Das Zinkamalgam entwickelt mit Kalilauge reines Wasserstoffgas. Bischof (*Kastn. Arch.* 1, 193). — Bringt man auf Zinkamalgam wässriges Einfach-Chloreisen und den Krystall eines salpetersauren Salzes, so entsteht auf dem Amalgam sogleich ein schwarzer Flecken von reducirtem Eisen, welches allmälig vom Quecksilber aufgenommen wird. Hierzu ist die Gegenwart eines salpetersauren Salzes nöthig; dasselbe kann nicht durch chlorsaure und andre Salze ersetzt werden. Runge (*Pogg.* 9, 479).

[Joule erhielt ein Amalgam von der Zusammensetzung Zn^2Hg, indem er Zink in Quecksilber löste und das überschüssige Quecksilber mittelst eines sehr starken Druckes herauspresste. (*Chem. Gaz.* 1850, 339). W.]

B. *Selen-Quecksilberzink.* — Ein graues Erz von Culebras hält ungefähr: Zink 24, — Quecksilber 19, — Selen 49, — Schwefel 1,5, — Kalk 6 (Verlust 0,5). Del Rio (*Schw.* 54, 226).

C. *Iod-Quecksilberzink.* — Wässriges Iodzink, mit Einfach-Iodquecksilber gesättigt, gibt beim Verdunsten unter der Evaporationsglocke zuerst Oktaeder und Würfel von Iodquecksilber, hierauf das Iodsalz, in gelben, sehr zerfliefslichen, theils rhombischen, theils, mit

Pyramiden zugespitzten, 6seitigen Säulen. v. BONSDORFF. — 158 Th. (1 At.) Iodzink, in Wasser gelöst, nehmen in der Hitze blofs 431 Th. (nicht ganz 2 At.) Iodquecksilber auf; die Lösung setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers ab, und bei Wasserzusatz noch mehr. BOULLAY.

D. *Brom-Quecksilberzink.* — Säulen und Tafeln, in trockner Luft beständig, in feuchter zerfliefsend. v. BONSDORFF.

E. *Chlor-Quecksilberzink.* — Die Lösung des Aetzsublimats in wässrigem Chlorzink setzt beim Verdunsten zuerst schöne Krystalle vom Sublimat ab, hierauf langsam sehr zerfliefsliche Nadeln und Tafeln. v. BONSDORFF.

Quecksilber und Kadmium.

A. *Kadmium-Amalgam.* — Die Verbindung erfolgt leicht, schon in der Kälte. — Silberweifs, krystallisch körnig, in Oktaedern anschiefsend, hart und brüchig, specifisch schwerer als Quecksilber, bei 75° schmelzend. Enthält bei völliger Sättigung des Quecksilbers mit Kadmium 78,26 Th. (2 At.) Quecksilber auf 21,74 (1 At.) Kadmium. STROMEYER. — Natriumamalgam verwandelt sich unter concentrirtem schwefelsauren Kadmiumoxyd in Kadmiumamalgam. BÖTTGER.

B. *Iod-Quecksilberkadmium.* — Reibt man Kadmiumfeile mit feuchtem Einfachiodquecksilber zusammen, und wäscht mit Wasser aus, so gibt das Filtrat beim Verdunsten [582] das Iodsalz in kleinen gelbweifsen, sehr löslichen Blättchen. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 613).

Quecksilber und Zinn.

A. *Zinn-Amalgam.* — Beide Metalle vereinigen sich schon in der Kälte bald, noch schneller beim Eingiefsen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn. Ein Stück Zinn, mit dem untern Ende 4 Wochen lang in Quecksilber getaucht, wird durch und durch von Quecksilber durchdrungen, und zeigt Risse; sein unterstes Ende ist durch Auflösung von Zinn dünner geworden, und es zeigt sich, so weit es eingetaucht ist, mit 6seitigen Tafeln bedeckt, von welchen einige im Quecksilber herumschwimmen. — Lässt man eine quadratische Zinnstange, sie sei quadratisch gegossen, oder aus einer runden Stange quadratisch gehämmert oder quadratisch gefeilt, einige Tage unter Quecksilber, so spaltet sie sich durch Risse, die je von einer Seitenkante zur diagonal entgegengesetzten gehen, in vier 3seitige Säulen, mittelst eines Messers leicht trennbar, und zugleich entsteht an jedem Ende der quadratischen Stange eine 4seitige Pyramide. Hat das Zinnstuck eine andre Gestalt, so entstehen Spalten nach andern Richtungen. DANIELL (*J. of Roy. Instit.* 1, 1; auch *Pogg.* 20, 260) — Natriumamalgam unter concentrirtem Einfachlorzinn gibt ein dickflüssiges Zinnamalgam. BÖTTGER.

Das Zinnamalgam ist zinnweifs und bei nicht zu sehr vorwaltendem Quecksilber spröde, körnig, und krystallisirt nach DAUBENTON in Würfeln.

Sn^2Hg und SnHg schmelzen erst über 100°. REGNAULT.

Sn^3Hg hat bei 26° 8,8218 spec. Gew.; — Sn^2Hg : 9,3185; — SnHg : 10,3447; — $SnHg^2$: 11,3816. — 1 Maafs Zinn mit 1 M. Quecksilber gibt ein Gemisch von 10,4729 spec. Gew. bei 17°; — 1 M. Zinn mit 2 Quecksilber von 11,4646 und 1 M. Zinn mit 3 Quecksilber von 12,0257. Also findet in der Regel Verdichtung statt; nur bei 1 M. Zinn auf 2 Quecksilber beträgt diese fast 0. KUPFFER. (*Ann. Chim. Phys.* 40, 293).

Das durch Schmelzen erhaltene Gemisch von 4 Th. Zinn und 1 Quecksilber, nach dem Erkalten gepulvert, gibt eine Art von *Muschelsilber* oder *Musivsilber*,

welches durch den Polirstein Metallglanz erhält. — Auch der *Spiegelbeleg* ist Zinnamalgam.

Erhitzt man Vitriolöl mit Zinnamalgam, und unterbricht die Einwirkung zur richtigen Zeit, so ist alles Quecksilber angegriffen, während alles Zinn metallisch bleibt. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 140). [Wohl ein Druckfehler; gerade das Zinn wird vorzugsweise angegriffen. GM.]

Bei sehr vorwaltendem Quecksilber erhält man eine dem Quecksilber ähnliche Flüssigkeit, als Lösung des Amalgams in überschüssigem Quecksilber zu betrachten. Bei einem geringern Verhältniss des Quecksilbers erhält man ein breiartig körniges Gemenge von festem Amalgam und seiner Lösung in Quecksilber. — Eine Lösung von 1 Th. Zinn in 6000 Quecksilber bedeckt sich beim Schütteln mit Luft noch mit einer schwarzen Haut. LUCAS. — Kaliumamalgam nebst Wasser scheidet aus dem flüssigen Amalgam das Zinn ab, wie aus dem flüssigen Wismuthamalgam (III, 577), doch langsamer und minder deutlich. SERULLAS.

B. *Zinnsaures Quecksilberoxydul.* — Zinnsaures Kali gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, [583] der sich bald grün, zuletzt dunkelgrün färbt, $= Hg^2O, SnO^2 + 5 Aq.$ MOBERG.

C. *Zinnsaures Quecksilberoxyd.* — Durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyds. — Weifs, färbt sich dunkelgrün, ist $= HgO, SnO^2 + 6 Aq.$ MOBERG (*J. pr. Chem.* 28, 231).

D. *Chlor-Quecksilberzinn.* — 1. Man schmelzt 3 Th. Zinn mit 1 Quecksilber zusammen, mengt das nach dem Erkalten gepulverte Amalgam mit 24 Th. Kalomel, erhitzt es in einer Glasretorte, deren Volum das Vierfache des Gemenges beträgt (wegen des Aufschäumens) bis auf ungefähr 250°, wo die Einwirkung mit einem bald vorübergehenden Geräusch erfolgt, lässt nach Aufhören desselben die Retorte erkalten, zerschlägt sie, trennt die graue schwammige Masse von dem darunter befindlichen Quecksilber, bringt sie gepulvert in einen Kolben mit plattem Boden, und erhitzt sie, mit einem Stöpsel versehen, in einem Bade von leichtflüssigem Metallgemisch, nicht über den Siedpunct des Quecksilbers, bis sich keine weifse Nebel mehr entwickeln. Es entweicht Zweifachchlorzinn, und es sublimirt sich das Chlorquecksilberzinn, während auf dem Boden Einfachchlorzinn und darunter metallisches Quecksilber bleibt. Der Kolben wird unter Vermeidung aller Erschütterung zerschnitten, um den sublimirten Körper zu erhalten. — 2. Man erhitzt das gepulverte Amalgam von 3 Th. Zinn und 1 Quecksilber mit 3 Th. Aetzsublimat wie oben, bis sich bei ungefähr 220° unter lebhaftem Aufbrausen Dämpfe von Zweifachchlorzinn entwickelt haben, und ein grauweifses Pulver (aus Kalomel und wenig Einfachchlorzinn bestehend) sublimirt hat, und erhitzt das über dem Zinnamalgam befindliche braune Gemisch von Kalomel und Einfachchlorzinn für sich in einer Retorte bis auf 360°, wobei sich unter Verflüchtigung von Zweifachchlorzinn (weil Einfachchlorzinn dem Kalomel Chlor entzieht) die weifse Verbindung, mit Quecksilberkugeln gemengt, sublimirt, während in der Retorte Quecksilber bleibt, nebst Einfachchlorzinn, welches noch wenig Kalomel hält. — Was die älteren Chemiker für reines *Butyrum Stanni* ansahen, hält hiernach aufser Einfachchlorzinn auch Kalomel in veränderlichen Verhältnissen.

Kleine weifse dendritische Krystalle. — Verdampft beim Erhitzen einem Theil nach unzersetzt, während der andre in Quecksilber, Einfachchlorzinn und Zweifachchlorzinn zerfällt. — Wird beim Uebergiefsen mit Wasser grau, dann schwarz, weil das Einfachchlorzinn aus dem Kalomel Quecksilber reducirt; doch bleibt selbst nach kurzem Kochen

etwas Kalomel unzersetzt und das Filtrat hält neben Zweifachchlorzinn noch etwas Einfachchlorzinn. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 549; auch *J. pr. Chem.* 18, 422).

			CAPITAINE.
Sn	59	17,88	17,68
2 Hg	200	60,65	61,31
2 Cl	70,8	21,47	21,09
SnCl, Hg^2Cl	329,8	100,00	100,08

E. *Wismuth-Zinn-Amalgam.* — 2 Th. Zinn, mit 2 Wismuth und 1 Quecksilber zusammengeschmolzen und nach dem Erstarren gepulvert, geben ebenfalls ein *Musivsilber*.

[584] F. *Zinn-Zink-Amalgam.* — 1 Th. Zink, 1 Zinn und 2 Quecksilber gibt KIENMAYERS und 2 Th. Zink, 1 Zinn und $3\frac{1}{2}$ bis 6 Quecksilber gibt SINGERS Amalgam für die Reibkissen der Elektrisirmaschine. Man fügt zum geschmolzenen Zink zuerst das Zinn, dann nach hinlänglichem Abkühlen das Quecksilber.

Quecksilber und Blei.

A. *Blei-Amalgam.* — Durch Zusammenreiben der Bleifeile mit Quecksilber, oder indem man Quecksilber in geschmolzenes Blei schüttet. — Eine Bleistange, 10 Tage in kaltes Quecksilber getaucht, zeigt sich ganz von Quecksilber durchdrungen, doch noch etwas ductil, und ist an der Oberfläche des Quecksilbers mit zarten, federförmigen silberweifsen Krystallen umgeben. DANIELL. — Eine heberförmig gebogene Bleistange, mit dem einen Ende in Quecksilber getaucht, lässt am andern, tiefern, das Quecksilber abfliefsen, bis die Schale leer ist. Der erste Tropfen zeigt sich bei nicht gehämmertem Blei in 24 Stunden, bei gehämmertem erst in 10 Tagen. Das Quecksilber geht nicht längs der Stange fort, sondern durch die Fugen derselben. HENRY (*N. Bibl. univ.* 29, 175; auch *Pogg.* 52, 187). — Unter concentrirter Bleizuckerlösung verwandelt sich das Natriumamalgam in Bleiamalgam. BÖTTGER.

Das feste Amalgam ist zinnweifs, krystallisch körnig, pulverisirbar, und bei mäfsiger Wärme schmelzbar. Die Krystalle halten 2 Th. Blei auf 3 Quecksilber.

1 Maafs Blei gibt mit 2 M. Quecksilber ein Gemisch von 12,8648 bei 17°; mit 3 M. Quecksilber von 13,0397 und mit 4 M. von 13,1581; also Verdichtung. KUPFFER.

Das feste Amalgam gibt mit mehr Quecksilber ein körnig breiartiges Gemeng von festem und flüssigem, aus welchem sich letzteres zwischen Gemsleder auspressen lässt, und mit noch mehr Quecksilber eine Flüssigkeit. Sowohl der Brei als die Flüssigkeit geben beim Schütteln mit Luft (wenn dieselbe feucht ist, v. BONSDORFF) ein schwarzes Pulver. Dieses Pulver ist nach BERZELIUS ein Gemenge von sehr wenig Bleisuboxyd und viel unverändertem Amalgam. Das schwarze Pulver zeigt sich noch, wenn blofs 1 Gran Blei in 12 bis 16 Pfund Quecksilber gelöst ist. LUCAS. — Die flüssige Verbindung verhält sich gegen Kaliumamalgam mit Wasser gleich der Lösung des Zinns in Quecksilber. SERULLAS.

B. *Selen-Quecksilberblei.* — Blättrig, mit den Durchgängen des Würfels, oder körnig und dicht. Von 7,3 (7,804 bis 7,8765 H. ROSE) spec. Gewicht. Weich. Bleigrau. — Gibt, in einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, ein blaugraues metallglänzendes Sublimat. ZINKEN. Hierbei verdampft das Selenquecksilber unter Kochen, und das Selenblei bleibt zurück. H. ROSE. — Gibt beim Erhitzen in einer an beiden Enden offnen Glasröhre zuerst dasselbe Sublimat, dann oberhalb desselben selenigsaures Quecksilberoxyd, welches sich bei sehr starkem und langem Blasen zu durchsichtigen gelben Tropfen schmelzen lässt. Gibt beim Glühen mit Zinn (oder kohlensaurem Natron, H. ROSE) subli-

mirtes Quecksilber. Verknistert stark vor dem Löthrohr und beschlägt bei vorsichtigem Rösten die Kohle gleich dem Selenblei (III, 131), und verhält sich auch wie dieses gegen Flüsse. ZINKEN (*Pogg.* 3, 277). — Proben derselben Stufe zeigen einen sehr verschiedenen Gehalt an Blei und Quecksilber; dem Bitterspath zunächst hält das Erz fast blofs Selenblei; mit der Entfernung von diesem nimmt das Selenquecksilber zu. Die 2 Stücke der folgenden Analysen gehörten derselben Stufe an. H. ROSE (*Pogg.* 3, 297).

[585]	At.			H. ROSE.	At.			H. ROSE.
Pb	3	312	54,55	55,84	4	416	26,73	27,33
Hg	1	100	17,48	16,94	7	700	44,99	44,69
Se	4	160	27,97	24,97	11	440	28,28	27,98
PbSe, HgSe		572	100,00	97,75*)		1556	100,00	100,00

*) Der Verlust besteht vorzüglich aus Selen. H. ROSE.

[C. *Salpetersaures Quecksilberoxydul-Bleioxyd.* — $2(PbO,NO^5) + 2Hg^2O,NO^5$. — Man vermischt die Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, z. B. der Mutterlauge von der Bereitung der Krystalle des letztern. — Bei Anwendung concentrirter Lösungen entsteht sogleich ein schwerer weifser Niederschlag, der aus kleinen Oktaedern oder der Combination des Oktaeders und Würfels, seltener aus Tetraedern besteht. Bei verdünnteren Lösungen bilden sich erst nach einiger Zeit kleine sehr regelmäfsige Oktaeder von schwach gelblicher Farbe und lebhaftem Diamantglanz, die mit blofsem Auge zu erkennen sind und zuweilen 1/4" grofs werden, und dann grünlich gelb sind und die gewöhnliche Verzerrung des salpetersauren Bleioxyds zeigen. — Wasser zieht salpetersaures Bleioxyd aus und lässt einen citronengelben Rückstand. Von Salpetersäure nicht angegriffen. STAEDELER (*Privatmittheilung*).

			STAEDELER.
2PbO	223,6	27,89	27,91
$2Hg^2O$	416	51,90	51,82
$3NO^5$	162	20,21	20,27
	801,6	100,00	100,00

L.]

Die Lösung von Iodblei in heifser salpetersaurer Quecksilberoxydlösung setzt beim Erkalten nichts ab, und lässt beim Abdampfen ein weifses Pulver, welches durch Wasser nicht zersetzt, sondern gröfstentheils gelöst wird. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 328).

D. *Antimon-Blei-Amalgam.* — *WETTERSTÄDT's Marinemetall*, zum Beschlagen der Schiffe empfohlen. Eine Probe von 11,204 spec. Gew. hielt 94,4 Proc. Blei, 4,3 Antimon und 1,3 Quecksilber; die andere, von 11,053 spec Gew. hielt etwas mehr Antimon, und über 0,75 Proc. Quecksilber, welches sich vorzüglich auf der Oberfläche zu befinden schien. J. L. JORDAN (*J. pr. Chem.* 10, 439).

E. *Wismuth-Blei-Amalgam.* — Gepulvertes Blei-Amalgam, mit gepulvertem Wismuthamalgam zusammengerieben, vereinigt sich zu einem flüssigen Amalgam, H. DAVY, und zwar unter starker Erkältung, ORIOLI, DÖBEREINER (I, 281). Z. B. 1 Th. Blei, 1 Wismuth und 3 Quecksilber. H. DAVY.

F. *Blei-Zinn-Amalgam.* — Eine Stange von Bleizinn, in kaltes Quecksilber getaucht, wird, so weit sie eingetaucht ist, von Quecksilber durchdrungen und unten zerfressen, dagegen an der Oberfläche des Quecksilbers mit 6seitigen Tafeln bedeckt, von welchen einige auf dem Quecksilber schwimmen. Ein Salzkrystall in einer wässrigen Flussigkeit löst sich vorzugsweise am obern Theil, weil die Lösung schwerer ist, als die Flüssigkeit; hier verhält es sich umgekehrt, weil das flüssige Bleizinnamalgam leichter ist, als Quecksilber. DANIELL.

G. *Wismuth-Blei-Zinn-Amalgam.* — a. ROSE's leichtflüssiges Metallgemisch, mit $^1/_{16}$ Th. Quecksilber zusammengeschmolzen, schmilzt weit unter 100°; z. B. ein daraus verfertigter Theelöffel im Thee. Zieht man es geschmolzen in eine Glasröhre, und lässt es sogleich wieder heraus, so bleibt in ihr ein spiegelnder Ueberzug. BERZELIUS (*Lehrb.*).

b. Gemisch zum Injiciren anatomischer Präparate: 20 Th. Wismuth, 12 Blei, 7 Zinn und 4 Quecksilber (oder genauer: 497 Th. Wismuth, 310 Blei, 177 Zinn und 100 Quecksilber). — Silberweifs, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 67,5° weich werdend, bei 77,5° schmelzend, und dann erst bei 60° wieder erstarrend. GÖBEL (*Schw.* 48, 486). — Andere Vorschrift: 1 Th. Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn, und eine angemessene Menge Quecksilber.

c. Gemisch, um Glaskugeln inwendig mit Spiegelbeleg zu versehen: 2 Th. Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn und 10 Quecksilber. Das Gemisch erhärtet nach einiger Zeit.

Quecksilber und Eisen.

A. *Eisen-Amalgam.* — Die Verbindung erfolgt nur sehr schwierig und unter besondern Umständen, und es wäre sogar möglich, dass die bis jetzt erhaltenen Arten von Eisenamalgam blofse Gemenge von Quecksilber und sehr fein vertheiltem Eisen sind.

1. Natriumamalgam verwandelt sich unter gesättigter Eisenvitriollösung in wenigen Augenblicken in eine silberglänzende, dickflüssige Masse, von welcher einzelne Kugeln dem Magnet sehr willig folgen, und welche sich an [586] der Luft bald mit einer gelben Haut von Eisenoxyd bedeckt. Die wässrige Flüssigkeit über dem gebildeten Amalgam hält schwefelsaures Natron nebst Flocken von Eisenoxydhydrat. KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 89). — Bei der Bildung des Amalgams auf diese Weise mit einem Gemisch von 1 Th. Natrium und 100 Quecksilber zeigt sich Entwicklung von Wasserstoffgas; wenn diese nach einigen Minuten aufhört, so ist das Amalgam gebildet. Es folgt in kleinen Kugeln einem starken Magnet. Bei der Destillation lässt es feinpulveriges Eisen; an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzgrauen Oxyddecke, wird aber erst in langer Zeit völlig zersetzt; erhitzt man es an der Luft unter Umrühren, so verbrennt das Eisen in kleinen leuchtenden Sternchen. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 304). — 2. Man reibt aus gleichen Theilen bereitetes Zinkamalgam mit wässrigem Einfachchloreisen, und knetet das entstandene Gemenge aus Quecksilber und Eisen in der Hitze, bis vollständige Vereinigung erfolgt. AIKEN (*Gilb.* 14, 242). — 3. Man macht ein feines Gemenge aus 1 Th. Eisenfeile und 2 Alaun, mengt hierunter genau 2 bis 3 Quecksilber, reibt es mit $^1/_2$ Wasser 1 Stunde lang bei gelinder Wärme, und entfernt dann den Alaun durch Auswaschen mit einer gröfseren Menge Wasser. — Dieses Amalgam schwillt nach einiger Zeit zum doppelten Volum auf [durch Wasserstoff?], und bekommt beim Aufdrücken des Fingers unter Platzen der Bläschen Risse und kleine Löcher. Aus Silberglaserz und Rothgiltigerz geht das Silber beim Reiben mit dem Amalgam aus Quecksilber. VOGEL (*Grell. chem. Ann.* 1789, 2, 309). — ⌈4. JOULE erhielt ein Amalgam von der Zusammensetzung Fe Hg bei der Elektrolyse eines Eisensalzes, wobei Quecksilber den negativen Pol bildete. (*Chem. Gaz.* 1850, 339.) W.⌉

B. *Iod-Quecksilbereisen.* — Man verdunstet die gesättigte Lösung des Iodquecksilbers in wässrigem Einfachiodeisen wegen der leichten Oxydation im Vacuum über Vitriolöl. — Gelbbraune Säulen, sich an

der Luft mit einem rothbraunen Pulver bedeckend. v. Bonsdorff. Die Lösung des Iodquecksilbers in heifsem wässrigen Iodeisen setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers ab; die übrige Flüssigkeit, bis zur Salzrinde abgedampft, gibt braungelbe, sehr zerfliefsliche Nadeln, durch mehr Wasser zersetzbar, in concentrirter Essigsäure und in Weingeist löslich. Berthemot.

C. *Brom-Quecksilbereisen.* — Trübe gelbliche Säulen, an gewöhnlicher Luft bald zerfliefsend. v. Bonsdorff.

D. *Chlor-Quecksilbereisen.* — Wässriges Einfach-Chloreisen nimmt willig Aetzsublimat auf, und lässt zuerst einen Theil desselben anschiefsen, worauf die Lösung unter der Evaporations-Glocke honiggelbe rhombische Säulen liefert, mit denen des Mangansalzes isomorph, also = FeCl, HgCl + 4 Aq. Sie zerfliefsen an der Luft unter Abscheidung eines gelbbraunen Pulvers. v. Bonsdorff.

Quecksilber und Kobalt.

A. *Kobalt-Amalgam.* — 1. Natriumamalgam unter der [587] gesättigten Lösung von Chlorkobalt entwickelt Wasserstoffgas und scheidet Kobaltoxydul aus, wodurch die Flüssigkeit zu einem violetten Brei wird, nimmt aber auch Kobalt auf. Das Amalgam ist dickflüssiger als Quecksilber, und folgt dem Magnet erst, wenn man durch Erhitzen einen Theil des Quecksilbers daraus verflüchtigt hat. Böttger. — 2. Ein Amalgam, aus 1 Th. Zink und 6 Quecksilber bestehend, entwickelt unter, mit Ammoniak übersättigtem wässrigen Chlorkobalt viel Wasserstoffgas, und verwandelt sich unter Auflösung des Zinks in Kobaltamalgam. Man erneuert die Flüssigkeit über dem Zinkamalgam, so oft sie sich entfärbt. Das noch im Amalgam enthaltene Zink lässt sich durch kochende verdünnte Schwefelsäure ausziehen, welche nicht auf das Kobalt des Amalgams wirkt. Dasselbe ist matt silberweifs und vom Magnet anziehbar, selbst wenn es noch nicht von allem Zink befreit worden war. Es lässt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen das Kobalt als graue magnetische Masse. An der Luft bedeckt es sich mit schwarzem Pulver von oxydirtem Kobalt. — Wässriges Chlorkobalt oder schwefelsaures Kobaltoxydul liefern dasselbe Amalgam, nur langsamer; aus salpetersaurem Kobaltoxydul scheidet das Zinkamalgam blofs Oxydul ab. Damour (*J. pr. Chem.* 17, 346).

B. *Chlor-Quecksilberkobalt.* — Durch Auflösen des Aetzsublimats in wässrigem Chlorkobalt und Verdunsten erhält man, schnell zerfliefsliche, kermesinrothe Säulen, mit denen des Mangans und Eisens isomorph. v. Bonsdorff.

[C. *Anderthalb-Chlorkobalt-Ammoniak mit Einfach-Chlorquecksilber.* — $Co^2Cl^3,5NH^3 + 6Hg_2Cl$. — Man vermischt die erwärmte Lösung des 5 At. Ammoniak haltenden Anderthalb-Chlorkobalt-Ammoniaks (III., 307) mit überschüssiger Lösung von Aetzsublimat, wobei das Doppelsalz gefällt wird. Seidenartig glänzende, rothe Krystallnadeln. Claudet (*Phil. Mag. J.* (4) 2, 253).

	Berechnung.		Claudet.
2Co	59	5,67	5,65
6Hg	600	56,21	
9Cl	319,5	30,04	29,84
5N	70	6,68	
15H	15	1,40	

Claudet nimmt in dem Salze 1 At. Wasserstoff mehr an, und betrachtet es als eine Verbindung von 6 At. Einfach-Chlorquecksilber mit 1 At. Salmiak, worin 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Kobalt vertreten sind und mit 2 At. Salmiak, worin 1 At. Wasserstoff durch Ammonium vertreten ist = 6 HgCl + $(NH^2Co^2)Cl$ + $2(NH^3,NH^4)Cl$. Diese Formel verlangt 5,54 Proc. Co und 30,00 Proc. Chlor. L.]

Quecksilber und Nickel.

A. *Nickel-Amalgam.* — 1. Natriumamalgam unter mit Chlornickel gesättigtem Wasser liefert unter Wärmeentwicklung Wasserstoffgas, fällt Nickeloxydulhydrat, und verwandelt sich in Nickelamalgam. Dieses ist nicht viel dickflüssiger, als Quecksilber, nicht magnetisch, und entwickelt unter Wasser und verdünnter Säure kein Gas. Böttger (*J. pr. Chem.* 12, 351). — 2. Verfährt man, wie bei der Darstellung (2) des Koboltamalgams, so zeigen sich dieselben Erscheinungen. Wenn das Amalgam nach einigen Tagen mit erneuerten Mengen des Chlornickel-Ammoniaks kein Gas mehr entwickelt, so kocht man es nach dem Pulvern einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis sich das meiste Zink unter Wasserstoffgasentwicklung gelöst hat. Bei zu langem Kochen löst sich auch das Nickel, ein übelriechendes Wasserstoffgas entwickelnd. — Das Amalgam ist fest, lässt sich vom Magnet ziehen; lässt bei der Destillation aschgraues schwammiges Nickel; bedeckt sich an der Luft so lange mit einem schwarzen Pulver von oxydirtem Nickel, bis es in laufendes Quecksilber übergegangen ist; theilt kalter verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure sehr langsam, heifser langsam das Nickel mit; löst sich völlig in Salpetersäure; lässt sich [588] mit grösseren Mengen von Quecksilber vereinigen. Auch hier lässt sich statt des Chlornickelammoniaks wässriges Chlornickel oder schwefelsaures Nickeloxydul anwenden, nur dass sie das Amalgam langsamer bilden; aber aus salpetersaurem Nickeloxydul fällt das Zinkamalgam blofs Nickeloxydulhydrat. Damour.

B. *Chlor-Quecksilbernickel.* — Bei freiwilligem Verdunsten erhält man zuerst kleine, apfelgrüne, regelmäfsige Oktaeder, wahrscheinlich von der Zusammensetzung des Chlor-Quecksilbercalciums, und hierauf beim Verdunsten der Mutterlauge unter der Evaporationsglocke zerfliefsliche schiefe rhombische Säulen. v. Bonsdorff.

Quecksilber und Kupfer.

A. *Kupfer-Amalgam.* — 1. Ein in eine salpetersaure Quecksilberlösung getauchtes Kupferblech wird allmälig vom Quecksilber durchdrungen und endlich spröde. — 2. Man reibt Quecksilber mit Kochsalz und Grünspan zusammen. Lewis. — 3. Man reibt 2 Th. Quecksilber, $2^1/_2$ Grünspan und 1 Kochsalz mit etwas Essig in der Wärme zusammen, unter Ersetzung des verdampfenden Essigs, und wäscht dann das Amalgam ab. Boyle. — 4. Man versetzt 1 Th. Kupferstaub, wie er durch Reduction des Kupferoxyds mittelst Wasserstoffgases, oder durch Fällen aus Kupfervitriol mittelst Zinks oder Eisens erhalten wird, mit einigen Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxydul, wodurch er angequickt wird, und reibt ihn dann mit 3 Th. Quecksilber zu einem hellrothen Amalgam zusammen. Berzelius. — 5. Quecksilber, mit dem — Polardraht der Säule in Berührung und mit Kupfervitriollösung überschichtet, in welche der + Draht leitet, sättigt sich völlig mit Kupfer. Grove (*Phil. Mag.*

J. 15, 83). — [Das auf diese Weise erhaltene Amalgam ist nach JOULE CuHg; dieselbe Verbindung entsteht, wenn Kupfer in Quecksilber aufgelöst und der Ueberschuss mittelst eines starken Druckes herausgepresst wird. (*Chem. Gaz.* 1850, 339). W.] — 6. Natriumamalgam wird unter Kupfervitriollösung zu Kupferamalgam. KLAUER. Das auf diese Art mit einem Gemisch von concentrirter Kupfervitriol- und Salmiak-Lösung erhaltene Ammonium- und Kupfer-Amalgam ist ziemlich voluminos, röthlich oder goldgelb, und hält sich nicht lange. BÖTTGER. — 7. Zinkamalgam bildet unter mit Ammoniak übersättigter Kupferlösung ein Kupferamalgam in weifsen Verzweigungen. DAMOUR.

B. *Unterschwefligsaures Quecksilberoxydul - Kupferoxydul?* — Das anfangs klare Gemisch von unterschwefligsaurem Queksilberoxydkali und schwefelsaurem Kupferoxyd trübt sich bald und gibt einen braunrothen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen wird. Ein Theil der überschüssigen Säure scheint unter Schwefelsäure-Bildung das Oxyd des Kupfers und Quecksilbers zu Oxydul zu reduciren. — Der Niederschlag, bei abgehaltener Luft erhitzt, liefert schweflige Säure, Quecksilber, Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer. Er schwärzt sich beim Kochen mit Wasser, welches Schwefelsäure auszieht und Schwefelkupfer bildet. Salpetersäure löst aus ihm unter Salpetergasentwicklung Kupfer auf, und lässt ein hellgelbes [589] Pulver, Verbindung von Schwefelquecksilber mit salpetersaurem und schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Ammoniak und Kali schwärzen den Niederschlag erst beim Erhitzen und färben sich blau, das Kali jedoch nur schwach. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 319).

			RAMMELSBERG.
$5Cu^2O$	360	26,32	26,14
$3Hg^2O$	624	45,61	45,60
$8S^2O^2$	384	28,07	27,51
KO			1,02
$5(Cu^2O, S^2O^2)+3(Hg^2O, S^2O^2)$	1368	100,00	100,27

C. *Chlor-Quecksilberkupfer.* — Aus der Lösung des Aetzsublimats in wässrigem Chlorkupfer schiefst zuerst Sublimat an, hierauf das Chlorsalz in luftbeständigen, strahlig vereinigten Nadeln. v. BONSDORFF.

D. *Chlor-Quecksilberkupferkalium.* — Eine verdünnte Lösung des einfach- oder zweifach-sauren Chlor-Quecksilberkaliums (III, 558), mit Chlorkupfer versetzt, liefert bei freiwilligem Verdunsten Krystalle des hier zu betrachtenden Doppelsalzes. Hierauf schiefst entweder Chlorquecksilberkalium an, oder Chlorkupfer, jenachdem dieses oder jenes Salz im Gemisch vorherrschte. Ein Ueberschuss eines dieser Salze ist nöthig, wenn das Doppelsalz schön krystallisiren soll. v. BONSDORFF.

Gerad-rhombische Säulen. *Fig.* 75, auch, statt der y-Flächen, p-Fläche. $u' : u = 109° 23'$; $y : y$ nach hinten $= 70° 5'$. NORDENSKIOLD. Stark glasglänzend; zwischen smaragd- und grasgrün, von hellgrüngelbem Pulver. — Schmilzt in der Wärme, wird gelbbraun, entwickelt Wasser, dann Aetzsublimat. Hält sich in trockner Luft, färbt sich in feuchter durch Zersetzung gelblich; zerfliefst in ganz feuchter unter Bildung feiner Nadeln, wohl von Chlor-Quecksilberkalium. Unter kaltem Wasser, welches sich dabei hellblau färbt, erhalten die Krystalle eine weifse schimmernde Oberfläche, wohl von gebildeten Nadeln des zweifachsauren Chlor-Quecksilberkaliums herrührend. In kochendem Wasser lösen sie sich mit grasgrüner Farbe, und krystallisiren daraus unverändert bei

warmem Abdampfen; aber bei raschem Abkühlen der Lösung schiefst das meiste Chlor-Quecksilberkalium für sich an und die Flüssigkeit wird blau. Eben so verhält sich das Salz gegen kochenden wässrigen Weingeist; in absolutem löst es sich nicht. v. BONSDORFF. (*Pogg.* 33, 81),

Krystallisirt.			v. BONSDORFF. a.	b.
3KCl	223,8	31,28	31,48	31,47
3HgCl	406,2	56,78	56,95	57,56
CuCl	67,4	9,42	9,32	8,00
2HO	18	2,52	2,25	3,07
3(KCl, HGCl) + CuCl + 2Aq	715,4	100,00	100,00	100,10

a war aus einer Flüssigkeit krystallisirt, welche überschüssiges Chlorkupfer hielt; bei b waltet das Chlor-Quecksilberkalium vor. v. BONSDORFF.

[590] **Fernere Verbindungen des Quecksilbers.**

Mit Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

NEUNUNDDREISSIGSTES KAPITEL.

SILBER.

PROUST. *J. Phys.* 62, 211, auch *N. Gehl.* 1, 508.

***Argentum**, Luna, Diana, Argent.*

Geschichte. Das Metall ist seit den ältesten Zeiten bekannt; das Hornsilber und das salpetersaure Silberoxyd kannten die Alchemisten.

Vorkommen. Ziemlich häufig, und zwar: Gediegen; als Schwefelsilber (Glaserz); als Schwefelantimonsilber (Sprödglaserz, Rothgiltigerz und Miargyrit); als Schwefelsilbereisen (Sternbergit); als Schwefelsilberkupfer (Silberkupferglanz); als Schwefelantimonsilberkupfer (Polybasit), als Schwefelantimonsilberblei (Schilfglanzerz), und in einigen andern Schwefelsalzen (Fahlerz, Grau- und Weifs-Giltigerz); als Selensilberkupfer (Eukairit); als Iodsilber; als Bromsilber; als Chlorsilber (Hornerz); als Antimonsilber; als Tellursilber; als Tellurgoldsilber (Weifstellur und Schrifttellur); als Silberamalgam; als Goldsilber.

[Nach MALAGUTI, DUROCHER und SARZEAUD (*N. Ann. Chim. Phys.* 28, 129) findet sich eine geringe Menge Silber im Seesalz, im Meerwasser selbst (ungefähr 1 Milligramm in 100 Liter), in mehreren Fucusarten (Fucus serratus, und F. ceramoïdes enthalten 0,00001); in chemischen Producten, zu deren Bereitung Seesalz dient (z. B. Soda und Salzsäure); in der Asche von Landpflanzen, deren unlöslicher Theil mehr als der lösliche enthält; in Ochsenblutasche; in Steinsalz und wahrscheinlich auch in Steinkohlen. Im Seewasser ist es als Chlorsilber enthalten. W.]

Darstellung. 1. Das Silber wird zuerst mit Blei vereinigt, und dieses wird nachher nebst andern Beimischungen entfernt. *Bleiarbeit.* — a. Reiche Erze werden in Tiegeln mit Blei zusammengeschmolzen. Es bildet sich eine untere, vorzüglich aus Silber und Blei, und eine obere, aus Schwefelblei und andern Schwefelmetallen bestehende Schicht. — b. Man rührt die in einem Schachtofen geschmolzenen Silbererze bei ihrem Ausfliefsen aus demselben mit geschmolzenem Blei um. Auch hier tritt das Silber an

den einen Theil des Blei's, während ein anderer Theil des Blei's als Schwefelblei sich den übrigen Schwefelmetallen des Silbererzes beimischt. *Eintränkungsarbeit.* — c. Man schmelzt die Silbererze mit gerösteten Bleierzen, die ebenfalls Silber enthalten können, und mit künstlich erhaltenem Bleioxyd, wie Glätte und Heerd. *Röstungsarbeit* (III, 99, 2, a). — d. Man schmelzt die Silbererze mit ungeröstetem Bleiglanz und mit Eisen. *Niederschlagungsarbeit* (III, 99, 2, b). — e. Sehr arme Silbererze werden mit Schwefelkies geschmolzen, und das so erhaltene silberhaltige Schwefeleisen, *Rohlech*, wird nach dem Rösten mit Bleierzen verschmolzen, deren sich ausscheidendes Blei das Silber aufnimmt. *Roharbeit.* — f. Aus silberhaltigen Kupfererzen stellt man nach (III, 374) silberhaltiges Schwarzkupfer [591] dar. Dieses, mit der 3fachen Menge Blei zusammengeschmolzen *(gefrischt)* und in die Frischpfannen abgelassen; erstarrt zu Scheiben, den *Frischstücken*, welche ein Gemenge von 2 Legirungen sind. Bei gelindem Erhitzen, dem *Saigern*, fliefst die bleireichere, welche fast alles Silber enthält, ab; die rückständige, zusammengefallene und poros gewordene Scheibe, der *Kühnstock*, welche neben Kupfer wenig Blei und sehr wenig Silber hält, lässt, bei Luftzutritt geglüht, *gedarrt*, neben andern Producten noch etwas Silber- und Kupfer-haltendes Blei abfliefsen.

Das auf eine von diesen Weisen gewonnene silberhaltige Blei wird auf dem aus Kalk, ausgelaugter Holzasche u. s. w. geschlagenen *Treibheerde* unter einem dasselbe bedeckenden Gewölbe, der *Haube*, mittelst darüberschlagenden Flammfeuers stark erhitzt. Das Blei oxydirt sich nebst andern zufällig beigemischten unedlen Metallen durch die mittelst zweier Blasebälge beständig auf seine Oberfläche geleitete Luft, und bildet ein erst unreineres, strengflüssigeres Oxyd, den *Abstrich*, dann immer reineres, welches als *Glätte* theils abfliefst, theils in den Heerd dringt. Dieses *Abtreiben* liefert das *Blicksilber.* — Das, oft mit Gold gemischte, Silber bleibt metallisch zurück und wird von seinem letzten Gehalt an fremden Metallen durch nochmaliges Schmelzen an der Luft befreit. Durch dieses *Feinbrennen* erhält man das *Feinsilber* oder *Capellensilber.* Lässt man das silberhaltende Blei nach dem Schmelzen langsam erstarren, so krystallisirt zuerst fast silberfreies Blei heraus, welches mit dem Schaumlöffel herausgenommen werden kann, und in dem $^1/_2$ bis $^1/_3$ des Ganzen betragenden Theil, welcher am längsten flüssig bleibt, findet sich fast alles Silber concentrirt. PATTINSON (*Jahresber.* 17, 111).

2. Das Silber wird zuerst an Quecksilber gebunden, dann von diesem geschieden. *Amalgamation, Anquicken.* — a. Erze, welche blofs gediegen Silber enthalten, werden feingepocht mit Quecksilber bewegt. — b. Erze, welche das Silber in Verbindung mit Schwefel enthalten, bedürfen einer vorgängigen Behandlung mit chlorhaltigen Körpern, wodurch das Schwefelsilber in Chlorsilber übergeführt und hierauf durch Eisen oder ein anderes Metall reducirt wird. — *α. Freiberger Verfahren.* — Das feingepulverte Erz wird innig mit Kochsalz gemengt, geröstet, wodurch sich metallisches Silber, Chlorsilber und schwefelsaures Natron erzeugt, dann mit Wasser und Eisen, oder andern unedlen Metallen, welche dem Silber das Chlor entziehen, und endlich zugleich mit Quecksilber, welches das reducirte Silber aufnimmt, in Fässern anhaltend bewegt. Die Trennung des Quecksilbers vom Silber erfolgt durch

Auspressen des überschüssigen, wenig Silber enthaltenden Quecksilbers und durch Destillation des festen Amalgams in einem dem Horzowitzer (III, 467, unten) sehr ähnlichen Apparate. Das hier rückbleibende porose Silber wird durch Abtreiben mit Blei oder auch durch Glühen an [592] der Luft und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure von fremden unedlen Metallen befreit. LAMPADIUS. — β. *Amerikanisches Verfahren.* Man lässt auf das feingepulverte feuchte Erz bei gewöhnlicher Temperatur nacheinander Kochsalz, schwefelsaures Kupferoxyd und Quecksilber längere Zeit einwirken. Die innige Mengung mit denselben wird dadurch bewirkt, dass man auf den Haufen von Erzschlamm, die auf einem gepflasterten Boden gebildet werden, Menschen oder Pferde mehrere Stunden herumtreten lässt und sie öfters umschaufelt. Als schwefelsaures Kupferoxyd dient gewöhnlich gerösteter Kupferkies, sogen. *Magistral;* die Mengung desselben mit dem bereits Kochsalz haltenden Erze ist die *Incorporation*. Zuletzt wird das gebildete Silberamalgam durch Schlämmen mit Wasser in Bütten von dem erschöpften Erze befreit. LYON (*Schw.* 54, 1). — Das Kochsalz zersetzt sich hierbei mit dem schwefelsauren Kupferoxyd in schwefelsaures Natron und Einfachchlorkupfer. Letzteres verwandelt einen Theil des Schwefelsilbers durch Abtreten von Chlor und unter Freiwerden des Schwefels in Chlorsilber, wofern überschüssiges Kochsalz vorhanden ist, in welchem das sich bildende Halbchlorkupfer gelöst bleibt; dieses zersetzt sich dann mit einem andern Theile des Schwefelsilbers in Halbschwefelkupfer und Chlorsilber. Das erzeugte Chlorsilber löst sich in Kochsalz und wird durch das hierauf zugefügte Quecksilber in Silber und Kalomel zersetzt; daher geht jedesmal Quecksilber verloren, doch würde dieser Verlust vermindert werden, wenn man vor dem Quecksilber Eisen zufügte. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 337).

[MALAGUTI u. DUROCHER finden in Betreff des Einflusses, den die begleitende Gangart und lösliche Salze auf die Amalgamation der Silbererze ausüben, dass die Gangart um so störender wirke, je fetter und thoniger sie ist und um so weniger, je magerer und quarzreicher sie ist. Besonders nachtheilig wirkt kohlensaurer Kalk und fremde Schwefelmetalle (PbS, ZnS u. s. w.); dagegen ist die Gegenwart von Salzen (u. a. von Kochsalz) förderlich. Aus einer Reihe von vergleichenden Versuchen schliefsen sie, dass bei Anwendung von Quecksilber allein, Chlorsilber schwieriger zu Amalgam werde, als metallisches Silber und selbst als Schwefelsilber, und dass der Process durch metallisches Eisen bedeutend beschleunigt werde. Den ausserordentlich langsamen Verlauf der amerikanischen Amalgamation schreiben sie der Gegenwart fremder Schwefelmetalle zu, da das Schwefelsilber später als die meisten übrigen in Chlormetall verwandelt werde. Die Umwandlung des Schwefelsilbers wird übrigens nur durch das Chlorkupfer bewirkt, indem der Schwefel entweder im freien Zustande ausgeschieden oder in Schwefelsäure verwandelt wird, je nachdem die Luft Zutritt findet, das Kochsalz dient nur zur Beschleunigung der Einwirkung (*Compt. rend.* 29, 735; L. u. K. *Jahresb.* 1849, 631). — [Das erste Verfahren wurde zuerst im Mannsfeldischen von AUGUSTIN eingeführt. J. PERCY (*J. pr. Chem.* 50, 320) hat statt des Kochsalzes eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron vorgeschlagen, dessen Lösungsvermögen für Chlorsilber bedeutend gröfser ist. — Das zweite Verfahren wurde zuerst von ZIERVOGEL im Mannsfeldischen ausgeführt. — (Ueber beide Methoden vergl. *die Augustin'sche Silberextraction* von A. GRÜTZNER. Braunschweig 1851). L.] — PERCY's Versuche über die Ausscheidung von Silber und Gold aus den Erzen auf nassem Wege s. *Phil. Mag. J.* (3) 31, 1.

3. In Mexiko sind in neuester Zeit zwei neue Methoden des Ausbringens der Silbererze ohne Quecksilber eingeführt. a. Die Erze werden mit Kochsalz geröstet, das entstandene Chlorsilber mittelst einer heifsen Kochsalzlösung ausgezogen und diese Lösung durch metallisches Kupfer gefällt. — b. Die Erze werden durch Rösten in schwefelsaure Salze verwandelt, diese mit Wasser ausgezogen und die Lösung ebenfalls mit

Kupfer gefällt. (L. u. K. *Jahresb.* 1847—48, 1023). — 4. Nach MALAGUTI u. DUROCHER (*Compt. rend.* 29, 735) kann das Schwefelsilber direct ohne vorhergehende Verwandlung in Chlorsilber durch Wasserstoff im Entstehungsmoment reducirt werden, oder noch besser durch Behandeln mit metallischem Kupfer und Kupfervitriol, Eisenvitriol oder Alaun. W.]

Sollten sich manche arme Silbererze nicht auf folgende Weise behandeln lassen? Man erhitzt sie feingepulvert, wenn sie schwefelhaltig sind, nach vorherigem Rösten, mit einer zur Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber hinreichenden Menge von Braunstein und Salzsäure, wäscht aus, zieht das Chlorsilber mit Ammoniak aus, scheidet es davon durch Destillation, und reducirt durch Schwefelsäure und Eisen. GM.

Reinigung. 1. Durch wiederholtes Abtreiben mit reinem Blei.

2. Man löst das Silber in Salpetersäure, schlägt durch Kochsalz das Chlorsilber nieder, und scheidet aus diesem nach sorgfältigem Auswaschen mit heifsem Wasser das Silber ab. — a. Man füllt einen Tiegel fast ganz mit dem innigen Gemenge von 3 Th. Chlorsilber und 1 Kalophonium, erhitzt zuerst gelinde, wobei das Harz mit einer durch die aus dem Chlor des Hornsilbers und dem Wasserstoff des Harzes erzeugte Salzsäure grüngefärbten Flamme verbrennt, gibt dann stärkeres Feuer zum Schmelzen des Silbers, fügt etwas Borax hinzu, und thut einige leichte Schläge an den Tiegel, um die Vereinigung des Silbers zu befördern. Die darüber befindliche Kohle ist ganz frei von Silber, und dieses Verfahren verdient den Vorzug. MOHR (*Ann. Pharm.* 3, 331). — [WITTSTEIN empfiehlt zur Reduction des Chlorsilbers, es genau mit dem halben Gewicht Kohle zu mischen; er meint, dass die Reduction durch den in der Kohle enthaltenen Wasserstoff bewirkt wird. (*Repert. Pharm.* (3) 2, 1.) W.] — b. Man glüht das Chlorsilber mit einem fixen Alkali. — α. Mit Kalihydrat. Seltener gebräuchlich. — β. Mit 1 bis 2 Th. trocknem kohlensauren Kali. Es entwickelt sich unter Aufschäumen Sauerstoffgas und kohlensaures Gas. $AgCl + KO,CO^2 = Ag + KCl + O + CO^2$. Da das Chlorsilber vor seiner Zersetzung schmilzt, und sich dann durch die Poren des irdenen Tiegels zieht, so sucht man diesem Verluste auf folgende Weisen zuvorzukommen: Man bringt das innige Gemenge von 1 Th. Chlorsilber und 1 Th. kohlensaurem Kali oder $^2/_3$ Th. trocknem kohlensauren Natron in [593] ein Glasgefäfs, welches in einem mit Sand gefüllten irdenen Tiegel behutsam bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird, wäscht mit Wasser aus, und erhält das Silber als zartes Pulver. Gefährlich wegen des leichten Springens des Glases. — Man erhitzt das innige Gemenge im irdenen Tigel in der ersten halben Stunde nur bis zum dunkeln Glühen, so dass sich der gröfste Theil der Gase entwickelt, ehe die Masse geschmolzen ist und spritzt, und glüht dann erst heftiger. — Man überzieht Boden und Wandungen des irdenen Tiegels dick mit $^1/_2$ Th. feuchtem kohlensauren Kali, erhitzt bis zum Glühen, und trägt dann das trockene Gemenge von gleichen Theilen Hornsilber und kohlensaurem Kali nach und nach ein. GM. — Man bringt zuerst 1 bis 2 Th. kohlensaures Kali im Tiegel bis zum Schmelzen, und trägt dann das scharf getrocknete Chlorsilber in kleinen Antheilen nach und nach ein. Ein Verlust von 2 — 3 Proc. durch Herausspritzen u. s. w. ist kaum zu vermeiden. GIESE (*Scher. Ann.* 3, 141). Es ist gut, dem kohlensauern Kali etwas kohlensaures Natron zuzufügen, und dadurch seinen Schmelzpunct zu erniedrigen. MOHR. — Jedenfalls wird zuletzt heftig geglüht, um die Vereinigung des ausgeschiedenen Silbers zu bewirken. — Das so reducirte Silber hält bisweilen etwas Chlorsilber beigemischt, beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibend. PROUST. — γ. Mit Kalk. — 100 Th. Hornsilber, 20 getrockneter Kalk, 4,2 Kohle. GAY-LUSSAC (*Ann Chim. Phys.* 14, 319). Hierbei findet viel Verlust statt. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 5, 2, 437). 1 Th. Hornsilber mit $^1/_3$ bis 2 Th. Kalk schmilzt nicht gehörig und gibt unvollkommene Abscheidung des Silbers. MEISSNER (*Berl. Jahrb.* 1818, 178). c. Man kocht das Hornsilber mit concentrirter Kalilauge, und glüht das gebildete Silberoxyd nach dem Waschen und Trocknen

bis zum Zusammenschmelzen des Silbers. Das durch Kochsalz gefällte Chlorsilber wird zu diesem Zwecke mit heifsem Wasser unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe durch Decanthiren gut gewaschen, dann noch feucht in einem blanken Kessel von Platin, Silber oder Eisen mit überschüssiger Kalilauge von wenigstens 1,25 spec. Gew. unter fleifsigem Umrühren so lange gekocht, bis eine Probe des abgeschiedenen Silberoxyds sich nach dem Waschen völlig in Salpetersäure löslich zeigt. Hierauf wäscht man das Oxyd durch Decanthiren zuerst 3mal mit heifsem Wasser, dann mit kaltem, weil sich das gröfstentheils gewaschene Oxyd gerne auf die Oberfläche des heifsen Wassers begibt. Das Oxyd wird, wenn es rein ist, für sich zu Metall eingeschmolzen; wenn es noch Chlorsilber hält, unter Zusatz von wenig kohlensaurem Kali; wegen der kleinen Menge des noch vorhandenen Chlorsilbers ist das Eindringen in den Tiegel und Verlust dadurch oder durch Spritzen nicht zu befürchten. W. GREGORY (*Phil. Mag. J.* 22, 284). — ⌈Da beim Kochen mit Kalilauge das Chlorsilber leicht zusammenbackt, und so der Zersetzung entgeht, so ist es gut, dasselbe vorher mit Wasser zu zerreiben und so in die kochende Kalilauge einzutragen. MOHR (*Ann. Pharm.* 66, 65). W.⌉ — d. Man setzt das Chlorsilber mit Eisen oder Zink und Wasser, dem, zur Beschleunigung der Zersetzung, etwas Salz- oder Schwefel-Säure zugefügt sein kann, in Berührung, wäscht das reducirte Silber schnell, zuerst mit säurehaltigem, dann mit heifsem Wasser, und schmelzt es mit Borax und Salpeter. — Das durch Zink gefällte Silber erscheint als ein zartes graues Pulver. — GIESE zersetzt 1 Th. Hornsilber durch 1 Th. Zink mit 2 Vitriolöl und 6 Wasser; hierbei löst sich alles Zink. Auch dient hierzu Eisendraht. Oder man erwärmt das Hornsilber in einem eisernen Kessel mit Eisenfeile und Wasser und etwas Salzsäure. LESAGE. — Die Zersetzung durch Zink erfolgt nicht leicht vollständig; auch bleibt etwas, nicht durch Salzsäure entfernbares Zink beim Silber, so wie sich auch die Unreinigkeiten des Zinks oder Eisens beimengen. GREGORY. — Man kann auch das Hornsilber durch Zusammenreiben mit der doppelten Menge Quecksilber und etwas Wasser zersetzen, das gebildete Amalgam nach dem Waschen glühen, und das rückständige Silber mit $^1/_{10}$ Th. Borax einschmelzen. e. Man stellt [594] einen unten mit einer Blase verschlossenen, oben offenen Cylinder, welcher in Wasser vertheiltes Hornsilber enthält, auf eine unter Wasser befindliche Zinkplatte, von welcher ein Silber- oder Platin-Draht in das Wasser des Cylinders geleitet wird. FISCHER (*Schw.* 20, 48). Diese Zersetzung erfordert gegen acht Tage, und eignet sich nur für kleine Mengen. GIESE.

⌈BRUNNER bringt das Chlorsilber in eine Schale von Silber, Kupfer oder Platin, welche erstere so mit Wachs überzogen ist, dass nur in der Mitte des Bodens ein runder Fleck frei bleibt und stellt sie auf eine Scheibe von amalgamirtem Zink, welche sich in einer gröfseren Schale befindet. Man giefst darauf in den Apparat mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, so dass die kleinere Schale ganz in die Flüssigkeit versenkt ist, worauf die Reduction des Chlorsilbers beginnt, die nach 24 bis 48 Stunden beendigt ist. Ein etwaiger Rest von Chlorsilber wird mit Ammoniak ausgezogen (*Pogg.* 85, 462).

f. Man übergiefst in einer gutschliefsenden Stöpselflasche gleiche Gewichtsmengen Chlorsilber und Zucker mit einem ungefähr gleichen Maafs Kalilauge von 25° B. (60 Th. Aetzkali in 150 Th. Wasser gelöst) und lässt die Mischung unter öfterem Schütteln 24 Stunden stehen. Das reducirte Silber enthält nur Spuren von Chlorsilber und Silberoxyd. CASASECA. — Dasselbe Verfahren hat LEVOL in der Pariser Münze eingeführt, nur mit Anwendung des Kochens. L.⌉

3. Man löst das unreine Silber in Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung durch Kupfer, und digerirt das gefällte Silber nach dem Auswaschen so lange mit Ammoniak, als sich dieses noch blau färbt, oder lässt es einige Zeit mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd in Berüh-

rung, um das beigemischte Kupfer wieder zu lösen, worauf man wäscht und glüht. — Beim Fällen der salpetersauren Silberlösung durch Eisenvitriol mischt sich dem Silberniederschlag schwefelsaures Eisenoxyd (schwefelsaures Eisenoxyd-Silberoxyd, GIESE) bei, welches beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure als gelbes Pulver zurückbleibt.

Eigenschaften. Krystallisirt natürlich in Gestalten des regelmäfsigen Systems. *Fig.* 1, 2, 3, 4, 9 u. 11 (nebst den Oktaederflächen). Auch Zwillingskrystalle von Würfeln und Leucitoedern; häufig baumförmig. Härter als Gold, weicher als Kupfer; elastisch; von hellem Klang; sehr streck- und dehnbar; lässt sich in Platten von 0,00001 Zoll Dicke strecken; ein Gran Silber liefert einen 400 Fufs langen Draht. Hakiger Bruch. Spec. Gewicht des geschmolzenen 10,4282 KARSTEN, 10,474 BRISSON, 10,481 FAHRENHEIT; des geschmiedeten 10,510 BRISSON, 10,50 MUSSCHENBROEK. — Das weifseste Metall.

In fein vertheilter Gestalt, z. B. durch Zersetzung des Chlorsilbers mittelst Zinks auf nassem Wege erhalten, erscheint das Silber als ein mattes dunkelgraues Pulver. Das Chlorsilber darf nicht in der Wärme gefällt, nicht mit Wasser von mehr als 60° gewaschen, und nicht in der Wärme getrocknet werden, und eben so nicht das durchs Zink abgeschiedene Silber. So wie höhere Temperatur angewendet wird, erscheint das Silber vereinigter, weifser und metallischer. BERZELIUS. — In sehr dünnen Schichten auf Glas gefällt (durch Aldehydammoniak), oder als sehr feines Pulver aus einer Flüssigkeit gefällt, lässt das Silber das Licht mit violetter Farbe hindurch.

Schweifsbar. Das aus Chlorsilber durch Zink reducirte pulvrige Silber lässt sich nach dem von WOLLASTON beim Platin eingeführten Verfahren ebenfalls schweifsen. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). — Schmilzt bei 999° C. PRINSEP, bei 1000° POUILLET, bei 1034° GUYTON-MORVEAU, bei 1223° DANIELL, und zeigt im Flusse einen stärkeren Glanz. Nach PERSOZ (*Chim. molecul.* 240) schwimmen Silberstücke auf geschmolzenem Silber; hiernach dehnt sich dieses gleich dem Wasser beim Erstarren aus.

Im geschmolzenen Zustande absorbirt das Silber das Sauerstoffgas auf ähnliche lose Weise, wie das Wasser verschiedene Gasarten aufnimmt. Dieses erfolgt beim Schmelzen an der Luft oder unter etwas Salpeter. Das verschluckte Sauerstoffgas entweicht beim Erstarren des Silbers wieder, und lässt sich unter Wasser auffangen. Erstarrt, wegen [595] raschen Abkühlens, die Oberfläche des Silbers, bevor sich das Sauerstoffgas aus dem Innern entwickelt hat, so sprengt dieses die gebildete Rinde und treibt einen Theil des geschmolzenen Silbers in Kugeln und Auswüchsen hervor. *Spritzen* oder *Spratzen* des Silbers. Auf das schmelzende Silber geworfenes Kohlenpulver entzieht ihm das absorbirte Sauerstoffgas, und benimmt ihm damit die Eigenschaft, bei raschem Abkühlen zu spratzen. SAMUEL LUCAS (*Ann. Chim. Phys.* 12, 402; auch *Schw.* 53, 187; auch *N. Tr.* 4, 2, 81). — 8 Gramm an der Luft geschmolzenes Silber entwickeln beim Erstarren 0,0078 Liter Sauerstoffgas; schon 5 Proc. Kupfer nehmen dem Silber das Vermögen, Sauerstoffgas zu absorbiren. CHEVILLOT (*Ann. Chim. Phys.* 13, 299; auch *Schw.* 53, 190). — Wirft man auf schmelzendes Silber $\frac{1}{2}$ Stunde lang kleine Mengen von Salpeter, und bringt den Tiegel unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, so entwickelt 1 Maafs Silber 22 M. Sauerstoffgas, und es erhält eine rauhe, runzliche Oberfläche. [Könnte hier nicht ein Theil des Sauerstoffgases vom gebildeten Kaliumhyperoxyd herrühren?] — Leitet man über, in einem Porcellanrohr schmelzendes Silber $\frac{1}{2}$ Stunde lang Sauerstoffgas, verschliefst dann und lässt erkalten, so entsteht anfangs in der Röhre eine Leere (durch das Aufsteigen der Sperrflüssigkeit bemerkbar), bis sich

beim Erstarren des Silbers viel Sauerstoffgas entwickelt. — Tröpfelt man an der Luft geschmolzenes Silber in Wasser, so entwickelt jeder Tropfen grofse Blasen von Sauerstoffgas. Wenig Kupfer vermindert die Absorption des Sauerstoffgases und einige Proc. heben sie völlig auf; eben so wirken Blei und Gold. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 45, 221). — ⌈An der Luft geschmolzenes Silber schäumt bei Zusatz von Gold stark auf, indem aller aufgenommene Sauerstoff entweicht. LEVOL (*Compt. rend.* 35, 63). L.⌉ — Das Silber zersetzt darübergeleiteten Wasserdampf erst in der Weifsglühhitze, indem es ein wenig Wasserstoffgas entwickelt, und erhält durch den aufgenommenen Sauerstoff das Vermögen zu spratzen. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 367).

⌈Nach H. ROSE findet das Spratzen des Silbers nicht blos in Berührung mit der Luft statt, sondern auch unter zolldicken Schichten verschiedener Salze, die also hinreichen müssten, den Zutritt der Luft zu verhindern; in diesem Falle müssen übrigens die Salze eine Substanz enthalten, die erst in sehr hoher Temperatur Sauerstoff entwickelt und aufserdem leicht schmelzbar sein, so dass sie erst später als das Silber erstarren. Kein Spratzen findet unter Kochsalz statt, durch Salpeter wird es verursacht. Chlorsaures Kali bewirkt kein Spratzen, da es allen Sauerstoff entwickelt bevor das Silber geschmolzen ist. — Diese Umstände erklären auch, warum bei der Reduction des Chlorsilbers durch kohlensaures Natron kein Spratzen stattfindet; denn die Entwicklung des Sauerstoffs findet darin bei einer Temperatur statt, die unter dem Schmelzpunkt des Silbers liegt und das reducirte porose Metall schmilzt erst, wenn die Temperatur bedeutend gestiegen ist; alsdann findet es aber in dem geschmolzenen Chlornatrium keinen Sauerstoff mehr vor, und der Sauerstoff der Luft ist durch die Salzdecke vollständig abgehalten. Unter sehr zähen Salzdecken findet aber auch kein Spratzen statt, selbst wenn hinreichend Sauerstoff vorhanden ist (*Pogg.* 68, 274). W.⌉

Das Silber siedet nur in einer durch Brennspiegel oder Sauerstoffgas hervorgebrachten Hitze und erhebt sich in weifsen Nebeln. — Schon bei anfangender Weifsglühhitze verdunstet das Silber allmälig im offenen Tiegel, jede Stunde ungefähr 1 Proc. verlierend; aber nicht, wenn es ganz mit Kohlenstaub bedeckt ist. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 16, 204).

Verbindungen des Silbers.

Silber und Sauerstoff.

A. *Silberoxydul.* Ag^2O?

1. Die Lösung des Silberoxyds in wässrigem Ammoniak setzt an der Luft ein Oxydul ab, bei auffallendem Lichte grau und stark glänzend, bei durchfallendem in dünnen Lagen lebhaft gelb, auf 108 Silber 5,4 Sauerstoff haltend, sich in der Hitze unter Schmelzung und Entwicklung von Sauerstoffgas in metallisches Silber verwandelnd. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 4, 268; auch *Ann. Chim. Phys.* 9, 107).

2. Klee-, honigstein- oder citronen-saures Silberoxyd werden in einem Strom von Wasserstoffgas bei 100° oder etwas darüber zu gelb- oder braungefärbten Silberoxydulsalzen reducirt. Die dunkelweinrothe Lösung des citronensauren Silberoxyduls in Wasser gibt mit Kali einen schwarzen Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Druck dunkeln Metallglanz annimmt. Er zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoffgas und Metall; bei der Behandlung mit Sauerstoffsäuren in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall; mit Salzsäure gibt er ein braunes Pulver, vielleicht Halbchlorsilber, s. dieses. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 1; auch *Pogg.* 46, 629).

[596] B. *Silberoxyd.* AgO.

Bildung. 1. Das Silber oxydirt sich bei einer nicht bis zum Sieden desselben gehenden Temperatur weder in trockner, noch in feuchter Luft; durch Sauerstoffgas auf der Kohle, oder im MARCET'schen oder Knallgas-Gebläse an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt es

mit grünlichem Lichte, an das darüber gehaltene Glas ein braunes Pulver absetzend. Eben so verbrennt mit grünlichem Lichte Blattsilber, welches die Kette der Volta'schen Säule schliefst, und ein Draht, durch den man den Funken einer starken elektrischen Batterie schlagen lässt. — 2. Das Silber zersetzt das Vitriolöl in der Siedhitze, die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; durch Schmelzen mit Salpeter oder mit Kali, an der Luft, wird es weniger oxydirt, als Platin. — 3. Es löst sich in kochendem schwefelsauren Eisenoxyd, indem sich schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Silberoxyd bildet, und scheidet sich beim Erkalten unter Wiedererzeugung des schwefelsauren Eisenoxyds wieder metallisch ab. $Fe^2O^3,3SO^3 + Ag = 2(FeO,SO^3) + AgO,SO^3$. (*Schema* 94.) — Verfährt man bei nicht abgeschlossener Luft, so bleibt bei jedesmaligem Erkalten ein Theil des Silbers gelöst, besonders wenn die Flüssigkeit viel freie Schwefelsäure hält; denn ein Theil des in der Hitze erzeugten schwefelsauren Eisenoxyduls verwandelt sich, besonders schnell bei Säureüberschuss, in schwefelsaures Eisenoxyd, und kann dann beim Erkalten nichts mehr zur Fällung des Silbers beitragen. Ohnehin löst schwefelsaures Eisenoxyd schon in der Kälte etwas Silber, durch Kochsalz oder Eisenvitriol fällbar; besonders schnell und reichlich bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure, indem das Eisenoxyd, welches an das Silber Sauerstoff abgegeben hat, ihn dann um so schneller aus der Luft wieder aufnimmt. Wetzlar (*Schw.* 53, 94). — Das sich beim Erkalten niederschlagende Silber hält basisch-schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt; die darüber stehende Flüssigkeit hält Eisenoxyd, Eisenoxydul und Silberoxyd gelöst, und wird daher durch Ammoniak schwarz, durch Anderthalb-Cyaneisenkalium blau, durch Kochsalz weifs gefällt. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 20, 362).

Darstellung. 1. Man fällt wässriges salpetersaures Silberoxyd durch salzsäurefreies Kali oder Barytwasser, wäscht den Niederschlag und trocknet ihn bei gelinder Wärme. — 2. Man kocht frischgefälltes noch feuchtes Chlorsilber mit überschüssiger Kalilauge von 1,25 bis 1,3 spec. Gewicht, wäscht und trocknet. Gregory. Das Chlorsilber darf nicht im Mörser gerieben werden, weil es sonst zusammenbackt, und schwieriger zersetzbar wird. Man kocht, bis eine Probe nach dem Auswaschen sich völlig in Salpetersäure löslich zeigt; ist dieses nach 10 Minuten langem Kochen noch nicht der Fall, so giefst man die Lauge ab, zerreibt das Oxyd im Mörser, was jetzt zulässig ist, und kocht es wieder 5 Minuten lang im Kessel mit der alten oder mit frischer Kalilauge. Bisweilen ist es noch einmal nöthig, die Lauge zu decanthiren, das Oxyd zu zerreiben und nochmals zu kochen. Hierauf wäscht man durch Decanthation 3mal mit kochendem Wasser, dann wiederholt mit kaltem, zuletzt etwa auf dem Filter. Gregory.

Eigenschaften. Nach (1) braunes Pulver, nach dem Trocknen zwischen 60 bis 80° fast schwarz, Berzelius, von 7,143 Herapath, 7,250 P. Boullay, 8,2558 Karsten spec. Gewicht, [597] und von widrig metallischem Geschmack, Proust, Bucholz. Nach (2) sehr zartes reinoder bläulich-schwarzes Pulver, Gregory.

			Berzelius.			Thomson.
			früher	später	neuestens	
Ag	108	93,103	93,075	93,103	93,112	93,2
O	8	6,897	6,925	6,897	6,888	6,8
AgO	116	100,000	100,000	100,000	100,000	100,0

	H. Davy.	Gay-Lussac u. Thenard.	Val. Rose.	Proust.	Bucholz.	Kirwan.
Ag	93,1	92,937	91,38	91,33	90,9	90,25
O	6,9	7,063	8,62	8,67	9,1	9,75
AgO	100,0	100,000	100,00	100,00	100,0	100,00

Zersetzt sich durch Licht oder Glühhitze in Sauerstoffgas und Silber. — [Fängt schon bei 250° an, seinen Sauerstoff zu verlieren. ROSE (*Pogg.* 25, 317). L.] — Wird durch Wasserstoffgas schon bei 100° zu Metall reducirt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 4). — Tritt an wässrige phosphorige Säure den Sauerstoff ab. Wird im frischgefällten Zustande durch wässrige schweflige Säure selbst in der Wärme nur unvollständig in Metall und sich lösendes schwefelsaures Silberoxyd zersetzt. A. VOGEL. Wird unter Wasser durch Zink, Kadmium, Zinn und Kupfer, nicht durch Eisen und Quecksilber reducirt. FISCHER (*Pogg.* 10, 605). Liefert unter wässriger unterchloriger Säure Chlorsilber, Sauerstoffgas und wenig Chlorgas. BALARD.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässriges Silberoxyd.* — Das Oxyd löst sich ein wenig in Wasser und ertheilt ihm metallischen Geschmack, BUCHOLZ (*Beitr.* 2, 5), und alkalische Reaction, FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 356). Die Lösung färbt sich im Lichte röthlich, trübt sich mit weniger Kohlensäure und klärt sich wieder mit mehr. WETZLAR (*Schw.* 53, 102).

b. Mit Säuren zu *Silberoxydsalzen*. Die Affinität des Silberoxyds zu den Säuren ist gröfser, als die des Kupfer- und Zink-Oxyds. Man bereitet die Silbersalze durch Auflösen des Metalls in oxydirenden Säuren, wie Schwefel- oder Salpeter-Säure, des Oxyds in anderen, und durch doppelte Affinität. Die Silbersalze sind meist farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die löslichen röthen, wenn die Säure gesättigt ist, nicht Lackmus, schmecken sehr metallisch und wirken scharf giftig. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und lassen Silber; mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr geben sie sämmtlich ein Silberkorn. Gegen Borax und Phosphorsalz zeigen sie das Verhalten des Silberoxyds. — Folgende Stoffe fällen aus den Silberlösungen metallisches Silber: Phosphor. Die verdünnte salpetersaure Lösung wird schneller reducirt, als die concentrirte. Flüssiger Schwefelphosphor fällt ein olivengrünes, nicht metallisches Pulver. BOECK. Dagegen bildet Phosphoroxyd Phosphorsilber und phosphorsaures Silberoxyd. LEVERRIER. — Unterphosphorige Säure. DULONG. Schon in der Kälte, ohne Freiwerden von Wasserstoffgas. WURTZ. — Phosphorige Säure. Mit Silberlösung auf Papier gemachte Schriftzüge werden in einer Phosphor [598] und Luft haltenden Flasche metallisch. GROTTHUSS. — Phosphorwasserstoffgas. $8(AgO,NO^5) + PH^3 = 8Ag + PO^5 + 3HO + 8NO^5$. — Der anfangs braune voluminose Niederschlag, welchen dieses Gas in der Lösung des salpeter- oder schwefel-sauren Silberoxyds erzeugt, und welcher ebenfalls metallisches Silber ist, nimmt allmälig metallisches Ansehen an; die Flüssigkeit hält Phosphorsäure. H. ROSE (*Pogg.* 14, 184; 24, 318). — Schweflige Säure. Sie gibt mit Silberlösungen einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen grau wird; die übrige Flüssigkeit, noch schweflige Säure haltend, trübt sich wiederholt bei längerem Stehen, und behält doch noch Silber gelöst; das gefällte Silber ist meistens mit Schwefelsilber gemengt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 279). — Schwefligsaures Ammoniak fällt weifses schwefligsaures Silberoxyd, welches langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen zu einer silberglänzenden Haut von Metall wird. H. ROSE (*Pogg.* 33, 240). — Die schweflige Säure fällt weifse Flocken, welche sich bald gelblich, dann braun färben, und nun Schwefelsilber enthalten; ähnlich verhält sich schwefligsaures Kali, welches neben den sich bräunenden weifsen Flocken schwarze metallglänzende Blättchen von Schwefelsilber erzeugt. PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. v. Wiss.* 3, 106). — Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Tellur, Antimon, Arsen. — Blei und Zinn fällen die salpetersaure Lösung am schnellsten; hierauf folgen

die übrigen Metalle in dieser Ordnung: Kadmium, Zink, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Quecksilber. FISCHER (*Pogg.* 6, 43). — In schwach angesäuerter Silberlösung bedeckt sich *Zink* vom Anfange bis zum Ende der Fällung mit zinkhaltigem schwarzen moosförmigen Silber, welches nur gegen die Peripherie hin blasser ist, und, wenn es durch Gasblasen losgerissen wird, unter Verlust des Zinks weifs wird, sich aber, wieder mit dem Zink in Berührung gebracht, von Neuem verdunkelt. Bei Anwendung einer neutralen Silberlösung ist nur das zuerst anschiefsende Silber schwarz, später wird es immer reiner. WETZLAR (*Schw.* 50, 98). — Nach FISCHER geben umgekehrt neutrale Lösungen gern von Anfang an Legirungen, dagegen saure erst gegen das Ende der Fällung. — Hält die Silberlösung Kupfer beigemischt, so wird dennoch das Silber frei von Kupfer gefällt, dessen Reduction erst nach der des Silbers erfolgt. FISCHER. — Das Zink reducirt das trockne salpetersaure Silberoxyd, seine Lösung in Wasser oder in Weingeist, das wässrige schwefelsaure Silberoxyd und das unter Wasser befindliche kohlensaure und phosphorsaure Silberoxyd. FISCHER. — Das *Kadmium* reducirt dieselben Silbersalze, wie das Zink. FISCHER. — *Zinn* schlägt aus wässrigem salpetersauren Silberoxyd neben schwarzem Silber ein braunes Pulver nieder und färbt zugleich die Flüssigkeit braun. Die weingeistige Lösung des salpetersauren Silberoxyds fällt es blofs anfangs ein wenig. Es reducirt das trockne salpetersaure Silberoxyd, das wässrige schwefelsaure, und das unter Wasser befindliche kohlensaure und phosphorsaure. FISCHER. — *Blei* fällt das wässrige salpetersaure und schwefelsaure Silberoxyd, aber das weingeistige salpetersaure nur anfangs ein wenig; auch reducirt es unter Wasser das kohlensaure und phosphorsaure Silberoxyd. FISCHER. — *Eisen* reducirt das wässrige schwefelsaure und das unter Wasser befindliche kohlensaure und phosphorsaure Silberoxyd; es reducirt nicht das weingeistige salpetersaure Silberoxyd, und das wässrige nur da, wo es aus der Flüssigkeit herausragt; oder wenn man es in eine saure Lösung taucht, herauszieht, bis es sich an der Luft mit salpetersaurem Eisenoxydul überzogen hat, und wieder eintaucht. In der Siedhitze erfolgt die Reduction des wässrigen salpetersauren Silberoxyds durch Eisen leicht. FISCHER, BRANDENBURG. vgl. (I, 339 bis 341). — *Mangan* reducirt das Silber aus der salpetersauren Lösung sehr schwach. FISCHER. — *Tellur* wirkt sehr schwach auf die Lösung und gibt ein schwarzes Pulver, welches beim Strich keinen Metallglanz annimmt. FISCHER. — *Wismuth* [599] reducirt das in Wasser oder Weingeist gelöste salpetersaure Silberoxyd, und das unter Wasser befindliche kohlensaure, nicht das wässrige schwefelsaure. FISCHER. — *Antimon* reducirt blofs das wässrige salpetersaure Silberoxyd und das unter Wasser befindliche kohlensaure, nicht das weingeistige salpetersaure und das wässrige schwefelsaure. FISCHER. — *Arsen* fällt das wässrige und weingeistige salpetersaure Silberoxyd. FISCHER. — *Kupfer* wirkt reducirend auf trocknes, wässriges und weingeistiges salpetersaures Silberoxyd, auf wässriges schwefelsaures und auf unter Wasser befindliches kohlensaures und phosphorsaures. FISCHER. Das durch Kupfer aus der salpetersauren Lösung gefällte Silber ist im Anfange rein; dem zuletzt niederfallenden ist durch galvanische Wirkung Kupfer beigemischt, welches sich bei längerer Berührung mit salpetersaurer Silberlösung wieder löst. GAY-LUSSAC (*Gilb.* 72, 326). — *Quecksilber* fällt aus der wässrigen salpetersauren und schwefelsauren Lösung Silberamalgam. Aus der weingeistigen fällt es ein schwarzes Pulver, welches Silberoxydul hält; auf kohlensaures und phosphorsaures Silberoxyd wirkt es schwach. FISCHER. — Auch Messing, Silberzink, Silberzinn und Silberblei reduciren völlig die Silbersalze. Palladium nicht. FISCHER. s. FISCHER (*Gilb.* 72, 289; *Pogg.* 6, 43; 8, 488; 10, 607; 12, 503; 16, 126). — Wegen des Verhaltens des Chlorsilbers, des chromsauren Silberoxyds und der ammoniakalischen Silberlösungen gegen Metalle s. diese Verbindungen. — Uranoxydul. — Das nach (2), nicht das nach (3) dargestellte Oxydul (II, 586) zersetzt die salpetersaure Silberlösung ohne alle Gasentwicklung in Silber und salpetersaures Uranoxyd. EBELMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 219). $AgO,NO^5 + 2UO = Ag + U^2O^3,NO^5$. — Manganoxydulhydrat. SCHNAUBERT (*Von der Verwandtschaft* S. 103, 106). — Alkalien schlagen aus einem wässrigen Gemisch von Silberoxydsalz und Manganoxydulsalz ein schwarzes Gemeng von Silber und von Manganhyperoxyd nieder, welches sich in Säuren wieder zu Silberoxydsalz

und Manganoxydulsalz löst. Wöhler (*Pogg.* 41, 344). — Schwefelsaures Eisenoxydul. — Aus wässrigem salpeter- oder schwefel-sauren Silberoxyd fällt Eisenvitriol grauweifses krystallisch-pulvriges Silber, Keir, welches sich beim Kochen wieder löst, Proust, Bucholz. vgl. (III, 594). Die Fällung ist unvollständig; eine mit überschüssigem Eisenvitriol versetzte Silberlösung, vom gefällten Silber getrennt, gibt sowohl mit Kochsalz einen Niederschlag von Chlorsilber, als mit frischer Silberlösung einen Niederschlag von Silber. Wetzlar. Dem gefällten Silber ist basisch-schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt, welches beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibt. Giese, A. Vogel. — [Zum metallischen Ausscheiden des Silbers aus seinen Lösungen (die Blei oder Kupfer enthalten) empfiehlt Kessler essigsaures Eisenoxydul, wodurch das Silber vollständig gefällt wird, wenn die Lösung keine überschüssige Säure enthält und stark verdünnt ist (N. *J. Pharm.* 11, 86; L. u. K. *Jahresb.* 1847—48, 449). — Nach Mohr gibt reine Silberlösung mit essigsaurem Eisenoxydul in der Kälte zuerst einen blendend weifsen Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd, der sich schnell in metallisches Silber verwandelt, indem die Reduction von einzelnen schwarzen Punkten ausgeht und sich schnell durch die ganze Masse verbreitet. In Lösungen, welche Kupfer und freie Salpetersäure enthalten, scheidet sich das Silber sogleich metallisch aus (*Ann. Pharm.* 66, 65). W.] — Salzsaures Zinnoxydul. — Kleinere Mengen desselben fällen aus Silberlösungen Chlorsilber, welches durch gröfsere Mengen in braunschwarzes pulvriges metallisches Silber verwandelt wird. — Organische Verbindungen. — Aus der salpetersauren Silberlösung scheiden Aether, flüchtige Oele und Kohle im Sonnenlicht oder in der Siedhitze metallisches Silber ab. Rumford (*Scher. J.* 2, 3). Die Fällung durch Kohle in der Siedhitze gelang nicht. Boeck. — Zucker fällt beim Kochen ein schwarzes Pulver, welches ein Gemeng von Metall und Oxyd zu sein scheint. A. Vogel. — Galläpfel-Tinctur oder -Aufguss (in der Kälte ohne Wirkung) gibt beim Kochen oder längeren Stehen ein schwarzes Pulver von metallischem Silber. Proust.

[Mehrere organische Verbindungen mit salpetersaurem Ammoniak gemischt, scheiden das metallische Silber als eine zusammenhängende Haut aus, welche die Wände des Gefäfses mit einem schönen Spiegel überzieht; dies geschieht durch *Aldehyd*, *Zuckersäure*, *salicylige Säure*, *Pyromeconsäure* und mehrere *flüchtige Oele*. Von letzteren gibt ein Gemenge von *Nelkenöl* und *Zimmtöl* bei weitem den schönsten Spiegel, und dieses ist in neuerer Zeit zur Spiegelbereitung angewandt worden, statt des gewöhnlichen Verfahrens mit Zinnamalgam, besonders zur Darstellung von Spiegeln mit gekrümmter Oberfläche. Auch *Traubenzucker* gibt einen schönen Silberspiegel, in der Kälte in 6 bis 12 Stunden, beim Erwärmen aber in 2 bis 3 Minuten; die Farbe wird aber dunkler, als bei der Anwendung von Aldehyd oder der oben erwähnten gemischten Oele. *Rohrzucker* gibt nur beim Erwärmen einen Spiegel. *Gummi arabicum* und *Stärke* geben einen stark gefärbten Spiegel, aber erst nach längerem Kochen; ähnlich verhalten sich *Phloridzin* und *Salicin*. Terpenthinöl und Lorbeeröl geben nur in sehr concentrirten Lösungen und nach langer Zeit einen Spiegel; ähnlich verhält sich Guajacharz. Von den beiden im Nelkenpfeffer enthaltenen Oelen gibt das, welches schwerer als Wasser ist und die Eigenschaft einer Säure besitzt, einen eben so schönen Spiegel, wie das Gemenge von Nelken- und Zimmtöl; das leichtere und neutrale reducirt selbst nach langem Kochen kein Silber. Zimmt-, Benzoe-, Mecon-, Comen-, Gerb-, Gallus- und Pyrogallus-Säure, Benzoe-, Elemi- und Olibanum-Harz, Rosenholzöl und Glycerin geben nach Stenhouse keinen Spiegel. (*Ann. Pharm.* 54, 102). — Nach Bolley wird das Silber aus kupferhaltigen Lösungen durch Rohrzucker und Aetz-Ammoniak oder -Kali beim Erwärmen leicht metallisch gefällt. Der Niederschlag wird mit heifsem Wasser und darauf mit heifser Essigsäure gewaschen. (*Jahrb. f. Pharm.* 18, 384). W.]

Hydrothion und Hydrothionalkalien fällen aus den Silberlösungen sämmtliches Silber als braunschwarzes Schwefelsilber. Dieses erfolgt auch, wenn die Silbersalze mit Ammoniak übersättigt sind. Der Niederschlag löst sich nicht in Ammoniak und Hydrothionalkalien. Er zeigt sich noch bei 20000facher Verdünnung des Silbersalzes, Pfaff; bei 1 Th. Silberoxyd in 35000

Th. Lösung, HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 52). — Auch frischgefälltes Schwefel-Mangan, -Kadmium, -Eisen, -Kobalt und -Nickel schlägt aus den [600] Silbersalzen Schwefelsilber nieder. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 353). — Hydriod und wässrige Iodmetalle fällen alles Silber als blassgelbes Iodsilber. — Der Niederschlag erscheint bei gröfserer Concentration käsig, bei grofser Verdünnung bewirkt er Opalisiren des Gemisches. Er verdunkelt sich langsam im Lichte. Er löst sich sehr wenig in überschüssigem Iodkalium, nicht merklich in Ammoniak, welches ihn weifser färbt, und in verdünnter Salpetersäure. Die Gränze der Reaction mit Iodkalium zeigt sich, wenn 1 Th. Silberoxyd in 30000 Th. Lösung enthalten ist. HARTING. 1 Th. Iodkalium, in 500 Wasser gelöst, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, bei 5000 Wasser einen gelbweifsen, bei 50000 Wasser eine weifse Trübung, bei 500000 Wasser ein kaum merkliches Opalisiren. BAUMANN (*N. Br. Arch.* 29, 214). Auch Iod bewirkt diesen Niederschlag. — Hydrobrom und wässrige Brommetalle fällen alles Silber als gelbweifses Bromsilber. — Dasselbe löst sich sehr wenig in verdünntem, leicht in concentrirtem Ammoniak. — Salzsäure und wässrige Chlormetalle fällen aus allen Silbersalzen, die unterschwefligsauren ausgenommen, das Silber vollständig als weifses Chlorsilber. — Der Niederschlag ist bei gröfserer Concentration käsig, und zeigt sich bei grofser Verdünnung als milchiges Opalisiren der Flüssigkeit. Er färbt sich im Lichte violett. Er löst sich sehr leicht in verdünntem Ammoniak, schwierig in concentrirter Salzsäure, nicht in Salpetersäure. Das Opalisiren zeigt sich noch bei 120000facher Verdünnung des salpetersauren Silberoxyds, PFAFF; bei 1 Th. Silberoxyd in 240000 Th. Lösung, HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 52); bei 1 Th. Silber in 200000 Th. Lösung geben Salzsäure oder Kochsalz sehr schwache Trübung; beträgt die Lösung 400000 Th., so zeigt sich kaum merkliches Opalisiren, und, wenn sie 800000 Th. beträgt, erst in 1/4 Stunde. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 583). 1 Th. Kochsalz, in 100000 Th. Wasser gelöst, trübt noch Silberlösung. BOSTOCK (*N. Gehl.* 4, 551). — Auch Chlor bewirkt diesen Niederschlag. — Alle unlösliche Silbersalze verwandeln sich unter wässrigen Chlormetallen in Chlorsilber, wenn sie jedoch scharf ausgetrocknet sind, erst in einigen Tagen. FISCHER (*Schw.* 53, 486).

Sehr wenig Ammoniak gibt mit ganz neutralen Silbersalzen eine geringe weifse Trübung, mit weifsem (sich im Lichte schwärzenden) körnigen Niederschlage, welcher sich in mehr Ammoniak zu einer wasserhellen Flüssigkeit löst. Saure Silberlösungen geben bei jedem Verhältnisse von Ammoniak ein klares Gemisch. — Die schwach mit Ammoniak übersättigte Silberlösung wird durch Kali weifs gefällt. H. ROSE. — Alle fixe Alkalien scheiden aus den Silbersalzen braunes Silberoxyd ab. Sind die fixen Alkalien mit einem Chlormetall verunreinigt, so mengt sich dem Silberoxyd Chlorsilber bei. — Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali oder Natron fällt weifses kohlensaures Silberoxyd; eben so kohlensaures Ammoniak, dessen Ueberschuss den Niederschlag löst. — Gewöhnlich phosphorsaures Natron fällt die Silbersalze citronengelb. Bis zu 10000facher Verdünnung. PFAFF. — Pyro- und meta-phosphorsaures Natron fällt sie weifs. — Iodsaures oder bromsaures Kali fällt sie weifs. Beide Niederschläge lösen sich leicht in Ammoniak. — Chromsaures Kali fällt bei nicht zu grofser Verdünnung dunkelpurpurrothes chromsaures Silberoxyd. — Arsenigsaures Alkali fällt eigelbes arsenigsaures Silberoxyd; Arsensäure oder arsensaures Alkali fällt braunrothes arsensaures Silberoxyd. Eine Lösung von [601] 1 Th. Silberoxyd in 6000 Flüssigkeit gibt mit arsensaurem Kali noch einen deutlichen gelben Niederschlag, und die Gränze der Reaction zeigt sich bei 1 Th. Oxyd auf 20000 Flüssigkeit. HARTING.

Kleesäure fällt aus den Silbersalzen weifses pulvriges kleesaures

Silberoxyd; Blausäure und wässrige Cyanmetalle: Cyansilber, bei grofser Concentration käsig, bei starker Verdünnung ein Opalisiren der Flüssigkeit bewirkend; Schwefelcyankalium: weifses Schwefelcyansilber; Einfach-Cyaneisenkalium fällt die Silbersalze weifs, und Anderthalb-Cyaneisenkalium fällt sie rothbraun. — Alle nicht in Wasser lösliche Silbersalze lösen sich in Salpetersäure und in Ammoniak. — Das Silberoxyd bildet mit vielen andern Salzbasen Doppelsalze, vorzüglich mit Ammoniak.

c. Mit Ammoniak zu BERTHOLLET's *Knallsilber*.

C. *Silberhyperoxyd?*

Zuerst von RITTER bemerkt. — Setzt sich an den positiven Platindraht, wenn man wässriges salpetersaures Silberoxyd in den Kreis der Volta'schen Säule bringt. Die Silberlösung muss concentrirt sein, sonst erhält man am + Pol blofs Sauerstoffgas, kein Hyperoxyd; aber auch bei Anwendung einer concentrirten Lösung entwickelt sich Sauerstoffgas, und es setzt sich daher, besonders in späterem Verlauf, nicht so viel Silber als Hyperoxyd am + Pol ab, wie am — Pol reducirt wird. Die Grove'sche Säule liefert das Hyperoxyd rascher, die gewöhnliche Volta'sche, aus 60 Paaren bestehend, langsamer, aber deutlicher krystallisirt. R. WALLQUIST (*J. pr. Chem.* 31, 179).

Spröde, eisenschwarze Oktaeder, in einer Reihe zu Säulen und Nadeln vereinigt, WALLQUIST, MAHLA; wie es scheint, Tetraeder, GROTTHUSS (*Gilb.* 61, 60 und *Schw.* 28, 324).

Verknistert in der Lichtflamme und lässt metallisches Silber. GROTTHUSS. Verpufft lebhaft, mit Phosphor oder Schwefel geschlagen, GROTTHUSS; wird mit wässriger Salzsäure unter augenblicklicher Chlorentwicklung zu Chlorsilber, RITTER; gibt mit wässriger unterchloriger Säure Chlorsilber, Sauerstoffgas und wenig Chlorgas, BALARD; gibt in Salmiaklösung unter Gasentwicklung Chlorsilber, von dem sich ein Theil löst, und mit kochender Kochsalzlösung (nicht mit kalter) unter Gasentwicklung Chlorsilber und freies Natron, FISCHER; löst sich in wässrigem Ammoniak unter rascher Stickgasentwicklung zu Silberoxydammoniak auf, GROTTHUSS; löst sich unter allmäliger Sauerstoffgasentwicklung in Phosphor- und Schwefel-Säure, als Silberoxyd. Unverändert in Salpetersäure lösbar.

⌈Entwickelt bei 110° plötzlich unter einer Art von schwacher Verpuffung und indem die Krystalle zu Pulver zerfallen, reines Sauerstoffgas. Der Rückstand entwickelt beim Erhitzen rothe Dämpfe und verwandelt sich in weifses metallisches Silber und besteht aus einem Gemenge von Silberoxyd und mit Wasser vollständig ausziehbarem salpetersauren Silberoxyd. Gibt mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung gewöhnliches Silbersalz. Mit reiner concentrirter Salpetersäure liefert es eine weinrothe Lösung, welche beim Erhitzen Sauerstoff entwickelt und sich in gewöhnliches Silbersalz verwandelt; enthält die Salpetersäure salpetrige Säure, so findet keine Sauerstoffentwicklung statt. Mit Oxalsäurelösung bewirkt es lebhafte Kohlensäureentwicklung und wird zu weifsem oxalsauren Silberoxyd. MAHLA. L.⌉

Während man allgemein annahm, dieses sogenannte Hyperoxyd halte blofs Silber und Sauerstoff, und WALLQUIST ganz neuerlich durch die Analyse bewiesen zu haben glaubte, dass es 87,23 Proc. Silber und 12,77 Sauerstoff halte, also $= AgO^2$ sei, wurden von FISCHER über seine Zusammensetzung folgende ganz abweichende Ergebnisse erhalten:

Das aus salpetersaurem Silberoxyd dargestellte Hyperoxyd hält wesentlich etwas Salpetersäure, und entwickelt daher beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen gelbe Dämpfe, und tritt, gepulvert mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen, an kochendes noch salpetersaures Silberoxyd ab, behält aber die Eigenschaft, beim Erhitzen gelbe Dämpfe zu entwickeln. Eben so hält das aus schwefelsaurem Silberoxyd dargestellte Hyperoxyd etwas Schwefelsäure; saures phosphorsaures Silberoxyd, so wie essigsaures, liefert im galvanischen Kreise kein Hyperoxyd. Das aus schwefelsaurem Silberoxyd erhaltene ist nicht deutlich krystallisch und verknistert nicht in der Lichtflamme, verhält sich übrigens dem

aus salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen analog. Der Silbergehalt ist nicht so bedeutend, wie ihn WALLQUIST gefunden hat, welcher [602] wahrscheinlich nicht stark genug erhitzte, um das salpetersaure Silberoxyd zu zersetzen. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 215; ferner *J. pr. Chem.* 32, 108). — FISCHERS Angabe muss ich in Betreff des aus salpetersauurem Silberoxyd erhaltenen Hyperoxyds bestätigen. Die Nadeln, so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses sich mit Salzsäure nicht mehr trübte, und nach dem Trocknen in einem weifsen Kolben gelinde erhitzt, entwickelten salpetrige Dämpfe, und aus dem Rückstande zog nun kaltes Wasser eine grofse Menge von salpetersaurem Silberoxyd. Sollten die Krystalle ein salpetersaures Hyperoxyd sein?

[MAHLA (*Ann. Pharm.* 82, 289) stellte das Silberhyperoxyd mit Hülfe zweier Elemente der Grove'schen Säule dar. Um ein Verwachsen der Krystallisation des Hyperoxyds und des vom negativen Pole sich ausscheidenden metallischen Silbers zu verhindern, wurde in das die Silberlösung enthaltende Gefäfs ein kleineres gestellt, dessen Ränder von der Flüssigkeit bedeckt wurden; in die äufsere Lösung tauchte der —, in die innere der + Pol. Beide Pole bestanden aus dicken Platindrähten. Auf diese Weise ist es leicht, in wenigen Stunden mehrere Gramme reines Hyperoxyd darzustellen; erst wenn viel Säure frei geworden ist, entwickelt sich am + Pol Sauerstoff und das Hyperoxyd scheidet sich pulverförmig aus.

Zur Analyse wurden die ganzen Krystalle ausgewaschen und theils bei 35° theils über Vitriolöl getrocknet. Die Zusammensetzung ist aus dem Mittel verschiedener Bestimmungen:

6Ag	648	81,10	81,176
16O	128	16,02	16,030
1N	14	1,75	1,765
1HO	9	1,13	1,166
	799	100,00	100,137

Hiernach sind folgende verschiedene Ansichten über die Constitution dieses Körpers möglich: a. Er ist $5AgO^2 + AgO,NO^5 + Aq$, eine Verbindung, für welche sich im Dreifach-Schwefelscheelkalium mit Salpeter (II, 477) oder in Cyansilber-salpetersaurem Silberoxyd (IV, 424) vielleicht Analoga finden liefsen. — b. Er besteht aus $6AgO^2,NO^5$. Hiernach müsste er in 100 Th. enthalten: 81,19 Silber, 17,05 Sauerstoff und 1,76 Stickstoff, oder 6,7 Proc. Salpetersäure. Im Mittel zweier Versuche wurde wirklich 6,7 Proc. Salpetersäure gefunden. Das gefundene Wasser wäre demnach nur von den Krystallen mechanisch eingeschlossen. — c. Er ist untersalpetersaures Silberhyperoxyd $6AgO^2,NO^4 + Aq$. — d. Er besteht im Wesentlichen nur aus Silberhyperoxyd, welches bei der raschen Bildungsweise salpetersaures Salz und Wasser nur mechanisch eingeschlossen hat. Hierfür spricht die Beobachtung FISCHERS, dass schwefelsaures Silberoxyd im elektrischen Strome ein Schwefelsäure-haltiges Superoxyd liefert und dass nach MAHLA Fluorsilber einen ähnlichen schwarzen, aber wenig krystallischen Körper bildet, der sich im Uebrigen wie das andere Superoxyd verhält, aber beim Erhitzen das Glas ätzende Dämpfe entwickelt.

Werden die zu feinem Pulver zerriebenen Krystalle mit Wasser gewaschen, so geben sie fortwährend, doch in abnehmender Menge, salpetersaures Silberoxyd an dasselbe ab, doch gelang es auch MAHLA nicht, das Hyperoxyd auf diese Weise vom salpetersauren Salze vollständig zu befreien. Es fand dabei stets eine schwache Sauerstoffentwicklung statt. Nach eintägigem Waschen enthielt der Rückstand 81,7 Proc. Silber, nach zweitägigem Waschen 82,78 Proc., nach dreitägigem Waschen 83,3 Proc., während das reine Superoxyd 87,11 Proc. enthalten müsste. — Vielleicht ist es WALLQUIST wirklich gelungen, auf diese Weise reines Hyperoxyd zu erhalten? L.]

Silber und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Silber*. — a. Ag^2C. — Silber, mit Kienrufs im Tiegel ¾ Stunden lang geschmolzen, nimmt gegen 3 Proc. Kohlenstoff auf. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 58, 223). — b. AgC. — 1. Bleibt

beim Glühen des cuminsauren Silberoxyds in einem offenen Gefäfs als gelber, matter Rückstand, 94,48 Proc. Silber auf 5,52 Kohlenstoff haltend, sich bei weiterem Glühen nicht verändernd, und sich in verdünnter Salpetersäure unter Abscheidung von Kohle lösend. GERHARDT u. CAHOURS. — 2. Bei heftigem Glühen des Halb-Cyansilbers bleibt mattweifses geschmolzenes Kohlenstoffsilber, dessen Kohle beim Glühen an der Luft blofs oberflächlich verbrennt, und welches beim Auflösen in Salpetersäure ein Netzwerk von reiner Kohle lässt. LIEBIG u. REDTENBACHER (*Ann. Pharm* 38, 129). — c. AgC^2. — 1. Wässriges brenztraubensaures Silberoxyd setzt bei längerem Erhitzen im Wasserbade unter Kohlensäureentwicklung ein graues Pulver ab, welches unter dem Polirstein Metallglanz annimmt, und, nach dem Auskochen mit kohlensaurem Kali, Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft geglüht, 10,51 Proc. Kohlenstoff verliert, und 89,49 Proc. Silber lässt. Bei der trocknen Destillation des genannten Salzes bleibt ein graues metallglänzendes Kohlenstoffsilber, welches auf 1 At. Silber mehr als $1^1/_2$, aber nicht ganz 2 At. Kohlenstoff hält. BERZELIUS (*Pogg.* 36, 28). — 2. Beim Erhitzen des maleinsauren Silberoxyds bis zum Verzischen bleibt graues metallisches Kohlenstoffsilber, welches durch Waschen mit Kali-haltendem Wasser, dann mit Salzsäure-haltendem von beigemengter öliger Materie, dann durch Ammoniak von Chlorsilber befreit wird. Es verwandelt sich beim Glühen an der Luft in reines Silber, 90,072 Proc. betragend; in Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung schwarzer Flocken von Kohle. REGNAULT (*Ann. Pharm.* 19, 153).

B. *Kohlensaures Silberoxyd.* — ⌈a. *Zweidrittel?* — Beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einem grofsen Ueberschuss von kohlensaurem Natron und Kochen erhielt ROSE ein schwarzes Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° dunkelbraun war und folgende Zusammensetzung hatte:

			ROSE.
3AgO	348	88,72	88,22
$2CO^2$	44	11,28	11,20
$3AgO,2CO^2$	392	100,00	99,42

Da es unter dem Mikroskop als ein Gemenge körniger Massen und feiner nadelförmiger Krystalle erschien, so besteht es vielleicht nur aus einfach-kohlensaurem Silberoxyd, gemengt mit Silberoxyd. ROSE (*Pogg.* 85, 314). L.⌉

b. *Einfach.* — SELBS Angabe, dieses Salz komme natürlich vor, wurde von WALCHNER (*Mag. Pharm.* 25, 1) als unrichtig erwiesen. — Das Silberoxyd zieht beim Auswaschen und Trocknen Kohlensäure aus der Luft an. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 356). — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch einfach- oder doppelt-kohlensaures Kali oder Natron, wäscht mit kaltem Wasser, und trocknet im Schatten. — Das anfangs weifs niederfallende Salz wird beim Auswaschen der beigemischten Salze gelb; fällt man kohlensaures Kali durch überschüssiges concentrirteres [603] salpetersaures Silberoxyd, so fällt es von Anfang an gelb nieder. FISCHER.

Gelbes Pulver, blasser gelb, als phosphorsaures Silberoxyd. WETZLAR (*Schw.* 53, 100). Von 6,0766 spec. Gew. KARSTEN. — Schwärzt sich leicht im Lichte oder bei gelindem Erwärmen. FISCHER. Wird durch wässrige Salzsäure und gelöste Chlormetalle leicht in Chlorsilber verwandelt. WETZLAR. ⌈Verliert bei 200° alle Kohlensäure. ROSE. L.⌉

			SETTERBERG.	⌈ROSE.
AgO	116	84,06	84,02	84,03
CO^2	22	15,94	15,90	15,86
HO	. .	. .	0,08	
AgO,CO^2	138	100,00	100,00	99,89 L.⌉

Das von SETTERBERG untersuchte Salz war kalt oder heifs durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt.

⌈ROSE vermischte concentrirte und verdünnte Lösungen gleicher Atomgewichte von salpetersaurem Silberoxyd und einfach-kohlensaurem Natron in der Kälte und im Kochen und erhielt immer einfach-kohlensaures Salz. Die oben angegebene Zusammensetzung ist das Mittel aus 4 Analysen. L.⌉

Silber und Boron.

Boraxsaures Silberoxyd. — Einfach. — Man fällt mäfsig verdünnte salpetersaure Silberlösung durch eine gesättigte Lösung des Boraxes. Der Niederschlag ist derselbe, man giefse den Borax in die Silberlösung oder umgekehrt, der Borax sei zuvor geglüht oder nicht. Bei zu grofser Verdünnung, z. B. wenn die gesättigte Boraxlösung mit der 30- bis 40-fachen Wassermenge gemischt wurde, bleibt das Gemisch mit Silberlösung anfangs klar, und setzt allmälig, auch wenn die Silberlösung vorherrscht, reines braunes Silberoxyd ab. Boraxsaures Kali verhält sich sowohl in concentrirter, als in verdünnter Lösung, wie der Borax unter denselben Umständen. Boraxsaures Ammoniak fällt im concentrirten Zustande das boraxsaure Silberoxyd, aber im verdünnten fällt es kein Silberoxyd. — Weifse Flocken, zu einem weifsen Pulver austrocknend, welches sich im Lichte violett und schwarz färbt, welches bei gelinder Wärme schmelzbar ist, und sich in gröfseren Wassermengen ohne Zersetzung löst. H. ROSE (*Pogg.* 19, 153). Auch 6fach-boraxsaures Kali gibt einen weifsen, in mehr Wasser löslichen Niederschlag. LAURENT. Vergl. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 28).

			H. ROSE.	
AgO	116	76,92	76,5 bis	77,71
BO^3	34,8	23,08	23,5	22,29
AgO,BO^3	150,8	100,00	100,0	100,00

Silber und Phosphor.

A. *Phosphor-Silber.* — 1. Man schmelzt 1 Th. Silber mit 2 Th. Phosphorglas und $^1/_2$ Kohle. — 2. Man wirft Phosphor auf schmelzendes Silber. Beim Erstarren des Gemisches wird Phosphor frei, welcher dann verbrennt. PELLETIER. — 3. Man schmelzt 12 Th. drittel-phosphorsaures Silberoxyd mit 1 Th. Kohle bei mäfsiger Glühhitze. LANDGREBE (*Schw.* 60, 128). — Die Angabe von THOMSON und LANDGREBE (*Schw.* 55, 96), dass sich durch Phosphorwasserstoffgas aus salpetersaurer Silberlösung Phosphorsilber fällen lasse, ist nach H. ROSE's Erfahrungen (III, 595, unten) zu bezweifeln. — ⌈4. Man erhitzt feinvertheiltes Silber gelinde in Phosphordampf. SCHRÖTTER. Ist schwierig darzustellen, da bei etwas zu hoher Temperatur der Phosphor wieder entweicht. L.⌉

Nach (1 u. 2) weifs, körnig, halbkrystallisch, lässt sich mit dem Messer schneiden, zerspringt unter dem Hammer. Enthält 20 Procent Phosphor, den es beim Erhitzen an der [604] Luft vollständig verliert. PELLETIER. — Nach (3) locker zusammengesintert, spröde, leicht mit dem Messer zu schneiden, auf dem Feilstrich silberglänzend, hält

33,23 Proc. Phosphor, den es vor dem Löthrohr für sich unvollständig, mit kohlensaurem Natron völlig verliert. LANDGREBE.

⌈Nach 4. schwärzlich-grau, von 4,63 spec. Gew. Von Salzsäure nicht angegriffen, in Salpetersäure löslich.

			SCHRÖTTER.
2Ag	216	69,75	69,25
3P	96*)	30,25	30,75
Ag^2P^3	312	100,00	100,00 L.⌉

B. *Phosphorsaures Silberoxyd.* — a. *Drittel.* — Silberoxyd, mit wässrigem halb-phosphorsauren Natron geschüttelt, entzieht ihm nur einen Theil der Phosphorsäure. WETZLAR (*Schw.* 53, 100). — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch halb-phosphorsaures Ammoniak, Kali oder Natron. In der darüberstehenden Flüssigkeit findet sich freie Salpetersäure. BERZELIUS, MITSCHERLICH. $3(AgO,NO^5) + 2NaO,cPO^5 = 3AgO,cPO^5 + 2(NaO,NO^5) + NO^5$. *Schema* 49. Nimmt man die Fällung mit drittel-phosphorsaurem Natron vor, so zeigt sich die darüberstehende Flüssigkeit neutral. GRAHAM. $3(AgO,NO^5) + 3NaO,cPO^5 = 3AgO,cPO^5 + 3(NaO,NO^5)$. — Der Niederschlag reifst etwas salpetersaures Silberoxyd mit sich nieder, welches sich durch anhaltendes Auswaschen nicht ganz entfernen lässt, und entwickelt daher beim Erhitzen etwas salpetrige Dämpfe. GRAHAM (*Pogg.* 32, 45). — Gelbes Pulver, von 7,321 spec. Gew. bei 7,5° STROMEYER; hält nach dem Trocknen kein Wasser mehr, STROMEYER, oder nur noch $^1/_2$ Proc., BERZELIUS. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun. Schmilzt in der Glühhitze wie Hornsilber. BERZELIUS. Schmilzt noch nicht in starker Rothglühhitze, aber in der Löthrohrflamme, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt; geht bei längerem Schmelzen zum Theil in pyrophosphorsaures Silberoxyd über [unter Silberreduction?], und wird dadurch leichtflüssiger und blasser; erhitzt man es mit dem inneren Kegel der Weingeistflamme, so erscheint es nach dem Erkalten auf der Oberfläche sogar weifs. STROMEYER (*Schw.* 58, 126). — Das Salz schwärzt sich im Lichte. — Es löst sich leicht in wässriger Phosphor-, Salpeter- oder Essig-Säure und in reinem oder kohlensaurem Ammoniak; schwieriger in salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, und unvollständig in schwefelsaurem. Die Auflösung des Salzes in Salpetersäure liefert Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd und ist als ein Gemisch von salpetersaurem Silberoxyd und freier Phosphorsäure zu betrachten. SÜERSEN (*Scher. J.* 8, 120).

			BERZELIUS.	STROMEYER.
3AgO	348	82,97	82,975	83,455
cPO^5	71,4	17,03	17,025	16,545
$3AgO,cPO^5$	419,4	100,00	100,000	100,000

b. *Saures.* — Die gelbe Lösung des Salzes a in wässriger Phosphorsäure. Sie liefert beim Abdampfen zuerst gelbe krystallische Körner, welche a zu sein scheinen, dann, beim freiwilligen Verdunsten weifse, federartige Krystalle, welche halbsaures Salz zu sein scheinen, aber durch Wasser sogleich in das gelbe Salz a verwandelt werden. Auch die mit viel gewöhnlicher Phosphorsäure versetzte salpetersaure Silberlösung liefert beim Abdampfen in gelinder Wärme diese Krystalle. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 163).

*) Nach einer neueren Bestimmung SCHRÖTTERS ist das Atomgewicht des Phosphors = 31. (*J. pr. Chem.* 53, 435).

[SCHWARZENBERG erhielt auf diese Weise keine Krystalle. Die Lösung lieferte beim Abdampfen einen Syrup; beim Vermischen desselben mit Aether fand eine so grofse Wärmeentwicklung statt, dass der Aether anfing zu kochen. Dabei schied sich ein weifses Krystallpulver aus, woraus die überschüssige Phosphorsäure mit absolutem Weingeist ausgewaschen wurde; es schwärzt sich am Lichte und zersetzt sich mit Wasser sogleich in gelbes Salz a und freie Phosphorsäure. Verliert bei 100° kein Wasser, erst bei 170° verliert es 2,87 Proc. Wasser und wird zu pyrophosphorsaurem Silberoxyd.

			Bei 100° getrocknet. SCHWARZENBERG.
2AgO	232,0	74,26	73,45
HO	9,0	2,88	3,03
PO^5	71,4	22,86	23,52
$2AgO,HO,PO^5$	312,4	100,00	100,00

Das Salz enthielt wahrscheinlich noch freie Phosphorsäure. SCHWARZENBERG (*Ann. Pharm.* 65, 162). W.]

[605] C. *Pyrophosphorsaures Silberoxyd.* — a. *Halb.* — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch halb-pyrophosphorsaures Natron. — Die darüberstehende Flüssigkeit ist neutral. CLARK (*Schw.* 57, 421). $2(AgO,NO^5) + 2NaO,bPO^5 = 2AgO,bPO^5 + 2(NaO,NO^5)$. — Der Niederschlag scheint beim ersten Niederfallen Wasser zu binden, welches er aber bald verliert. STROMEYER. — Aus einem wässrigen Gemisch von gewöhnlichem und pyro-phosphorsaurem Natron fällt salpetersaures Silberoxyd zuerst das gelbe Salz, dann das weifse. STROMEYER.

Weifses Pulver, von 5,306 spec. Gew. bei 7,5°, kein Wasser haltend. Schmilzt noch etwas unter der Glühhitze ohne alle Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weifsen strahligen Masse erstarrt. Färbt sich im Lichte röthlich. Wird beim Kochen mit gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron sogleich in gelbes gewöhnliches drittel-phosphorsaures Silberoxyd und in wässriges pyrophosphorsaures Natron zersetzt. [Etwa so? $3(2AgO,bPO^5) + 2(2NaO,cPO^5) = 2(3AgO,cPO^5) + 2(NaO,bPO^5) + 2NaO,bPO^5$. Hiernach würde das Wasser einfach- und halb-pyrophosphorsaures Natron zugleich enthalten.] — Löst sich leicht in kalter Salpetersäure, und wird daraus durch Ammoniak unverändert gefällt, aber durch Kochen mit Salpeter- oder Schwefel-Säure wird die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche umgewandelt, so dass Ammoniak hierauf einen gelben Niederschlag gibt. Wird durch wässrige Salzsäure in Chlorsilber und wässrige Pyrophosphorsäure zersetzt. Löst sich ziemlich leicht in Ammoniak, daraus durch Säuren unverändert fällbar. Löst sich nicht in Essigsäure, und verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser. STROMEYER (*Schw.* 58, 126).

			BERZELIUS.	STROMEYER.
2AgO	232	76,47	76,35	75,39
bPO^5	71,4	23,53	23,65	24,61
$2AgO,bPO^5$	303,4	100,00	100,00	100,00

D. *Metaphosphorsaures Silberoxyd.* — a. *Zweidrittel.* — Das frischgefällte einfach-metaphosphorsaure Silberoxyd b, noch feucht in kochendes Wasser gebracht, oder als Pulver unter kaltem Wasser allmälig zum Sieden erhitzt, schmilzt schnell zu einer terpenthinartigen, klebrigen, fadenziehenden grauen Masse zusammen, welche dann mit kaltem Wasser gewaschen wird. Im Innern der Masse bleibt etwas einfachsaures Salz unzersetzt; das heifse Wasser setzt, nach dem Abgiefsen verdunstet, eine weifse Krystallrinde von einfach-saurem Salz ab. — Das Salz ist nach

dem Erkalten fest, und schmilzt für sich viel schwerer, als unter Wasser. Bei längerem Einwirken kochenden Wassers wird es allmälig zersetzt. BERZELIUS (*Pogg.* 19, 331).

			BERZELIUS.
3 AgO	348	70,90	69,58
2 aPO^5	142,8	29,10	30,42
3 AgO,2 aPO^5	490,8	100,00	100,00

b. *Einfach.* — ⌈*Hexametaphosphorsaures.* L.⌉ — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch die mit eiskaltem Wasser bereitete wässrige Lösung der frischgeglühten [606] Phosphorsäure, BERZELIUS, oder durch die des einfach-metaphosphorsauren Natrons, GRAHAM. — Die gallertartigen Flocken werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen. — Das weifse, pulvrige Salz wird bei 100° weich und halbflüssig, und schmilzt bei etwas höherer Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer dem Krystallglase ähnlichen Masse erstarrt, und zerspringt. Tritt an kaltes Wasser nur langsam einen Theil seiner Säure ab, zersetzt sich unter kochendem in eine saure Lösung und in das Salz a. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
AgO	116	61,90	64,52
aPO^5	71,4	38,10	35,48
AgO,aPO^5	187,4	100,00	100,00

Weil das Salz beim Auswaschen etwas Säure verloren hatte, gab es bei der Analyse etwas zu viel Oxyd. BERZELIUS.

⌈Silberoxyd schmilzt mit überschüssiger Phosphorsäure leicht zum klaren Glase zusammen, woraus sich zuweilen kleine glänzende Krystallschüppchen ausscheiden, die in Wasser vollkommen unlöslich sind und bei der Behandlung mit Schwefelnatrium sogleich metaphosphorsaures Natron geben. FLEITMANN (*Pogg. Ann.* 78, 359).

c. *Trimetaphosphorsaures.* — Man vermischt die Lösung des Natronsalzes mit einem grofsen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd. Verliert beim Schmelzen das Wasser unter Aufschäumen. FLEITMANN u. HENNEBERG.

3AgO	348	59,80	58,62
3aPO^5	216	37,11	38,21
2HO	18	3,09	3,17
3(AgO,aPO^5) + 2 Aq	582	100,00	100,00

Ueber Vitriolöl erleidet das Salz keinen Gewichtsverlust. Beim Trocknen im Wasserbade erhält man keine übereinstimmende Resultate, indem eine eigenthümliche Zersetzung eintritt. Denn wenn ungefähr die Hälfte des Wassers entwichen ist, bekommt das Salz saure Reaction und nimmt nun an der Luft mehr als 3 Proc. Wasser auf, die es bis 100° wieder verliert und also in das Salz b verwandelt zu sein scheint. — Dieses Salz zeichnet sich durch die grosse Beständigkeit seiner Lösung in kaltem Wasser aus. Aus einer mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung erhält man es krystallisirt. Bei der Bereitung muss ein starker Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd angewandt werden, weil sonst Krystalle eines Doppelsalzes von metaphosphorsaurem Silberoxyd und Natron erhalten werden. FLEITMANN und HENNEBERG. *Ann. Pharm.* 65, 310). W.⌉

⌈d. *Dimetaphosphorsaures.* — Durch Vermischen von dimetaphosphorsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd. Bei Anwendung von concentrirten Lösungen scheidet sich das Salz als krystallischer Nieder-

schlag aus, aus verdünnten Lösungen setzt es sich nach einiger Zeit in kleinen Krystallen ab. Schmilzt bei schwacher Glühhitze zu einem klaren Glase, welches das Salz b enthält. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 252).

			FLEITMANN.
2AgO	232	61,70	60,99
$2PO^5$	144	38,30	
	376	100,00	

L.]

e. *Saures.* — 1. Die wässrige Flüssigkeit, welche beim Kochen des Salzes b mit Wasser entsteht. — 2. Silbertiegel werden beim Schmelzen von Phosphorsäure darin angegriffen, indem Phosphorsilber und saures phosphorsaures Silberoxyd entsteht. BUCHOLZ.

Silber und Schwefel.

A. *Schwefel-Silber.* — Kommt in der Natur vor als *Glanzerz* oder *Silberglanz.* — Bildet sich durch Erhitzen mit Schwefel geschichteter Silberplatten; oder beim Schmelzen von Silber mit Kalischwefelleber und Ausziehen mit Wasser. Fällt beim Versetzen des Silberoxyds oder der Silbersalze mit Hydrothion oder Hydrothionalkalien in schwarzbraunen Flocken nieder. Von BECQUEREL auf galvanischem Wege (I, 364) in Oktaedern erhalten. — Bildet den dünnen erst gelben, dann braunen Ueberzug, mit welchem das, den schwefelhaltigen Ausdünstungen der Menschen, Kloaken u. s. w. ausgesetzte Silbergeräthe anläuft. PROUST. — Das natürliche ist nach *Fig.* 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10 und 11 krystallisirt; von 7,0 spec. Gewicht. Das künstliche zeigt 6,8501 spec. Gew. KARSTEN. Natürliches und künstliches ist geschmeidig, schwärzlich bleigrau und leicht schmelzbar.

			VAUQUELIN.	BERZELIUS.	WENZEL.	KLAPROTH. natürlich.
Ag	108	87,097	87,27	87,032	85,5	85
S	16	12,903	12,73	12,968	14,5	15
AgS	124	100,000	100,00	100,000	100,0	100

Zersetzt sich, an der Luft erhitzt, in schwefligsaures Gas und Metall; bei gelindem Rösten entsteht auch etwas schwefelsaures Silberoxyd. LARRANNAGA (*Gilb.* 22, 304). — Liefert beim Schmelzen mit Eisen Schwefeleisen und Silber; beim Schmelzen mit Blei Schwefelblei und Silberblei. — Zerfällt beim Glühen in Wasserstoffgas in Hydrothiongas und Silber. H. ROSE. — Entwickelt, in einem Strom von Wasserdampf [607] geglüht, Hydrothion, und bedeckt sich mit etwas metallischem Silber. REGNAULT. — Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). Hierbei liefern 100 Schwefelsilber 115,43 Chlorsilber [oder 124 liefern 143,13]. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 72). — Löst sich in ziemlich concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. — Wird nicht durch wässriges Einfach-Chlorkupfer zersetzt. KARSTEN, BOUSSINGAULT. Hält jedoch die Kupferlösung Kochsalz, so erfolgt Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber und Schwefelkupfer. 100 Th. Schwefelsilber liefern dabei in einigen Tagen 146 Th. eines Gemenges von Chlorsilber und Schwefelkupfer. Zuerst zersetzt sich die Hälfte des Schwefelsilbers mit Einfach-Chlorkupfer in Chlorsilber, in freien Schwefel und in Halb-Chlorkupfer, welches im Kochsalz

gelöst bleibt [$AgS + 2CuCl = AgCl + S + Cu^2Cl$]. Hierauf zersetzt sich das gelöste Halb-Chlorkupfer mit der andern Hälfte des Schwefelsilbers in Chlorsilber und Halb-Schwefelkupfer [$AgS + Cu^2Cl = AgCl + Cu^2S$]. Daher zersetzt sich auch das Schwefelsilber in der Lösung des Halb-Chlorkupfers in Kochsalz. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 350). [Die für den zweiten Theil dieses Zersetzungsactes von BOUSSINGAULT gegebene Berechnung führt zu der Annahme, es entstehe neben Chlorsilber Einfach-Schwefelkupfer, da doch Halb-Schwefelkupfer gebildet werden muss.] — Das Schwefelsilber löst sich nicht in wässrigem Ammoniak. Nur, wenn es in Gesellschaft von Chlorsilber gefällt wurde, löst es sich mit diesem einem Theile nach. GRBDY (*Compt. rend.* 14, 757). Es löst sich nicht in wässriger schwefliger Säure, BERTHIER, und in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, WACKENRODER.

B. *Unterschwefligsaures Silberoxyd.* — Tröpfelt man verdünnte neutrale salpetersaure Silberlösung in kleiner Menge allmälig zu verdünntem unterschwefligsauren Kali, so verschwindet die weifse Trübung beim Schütteln wieder; bei mehr Silberlösung entstehen graue Flocken, und die darüberstehende Flüssigkeit schmeckt von gelöstem unterschwefligsauren Silberoxyd sehr süfs, und ist nicht mehr durch Kochsalz, aber durch Hydrothion fällbar. Bei noch mehr Silberlösung wird der Niederschlag plötzlich braun und dann zu schwarzem Schwefelsilber, und die darüberstehende Flüssigkeit schmeckt nicht mehr süfs, und lässt sich durch Kochsalz fällen. — Mischt man die Lösung des unterschwefligsauren Kali's sogleich mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von Silberlösung, so geht der anfangs weifse Niederschlag bald durch Blassgelb, Grüngelb, Gelbbraun und Rothbraun in das Braunschwarz des Schwefelsilbers über. Eine Lösung des Kalisalzes, welche auf 1 Th. unterschweflige Säure 97800 Wasser hält, gibt mit Silberlösung nach einigen Minuten noch eine braune Färbung. — Man fügt mäfsig verdünnte Silberlösung zu überschüssigem ziemlich concentrirten unterschwefligsauren Kali, wäscht das gefällte graue Gemenge von unterschwefligsaurem Silberoxyd und Schwefelsilber auf dem Filter mit kaltem Wasser, zieht daraus durch Ammoniak das unterschwefligsaure Silberoxyd aus, schlägt es aus der Lösung durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure nieder, und trocknet es möglichst schnell durch Auspressen zwischen Papier. — Schneeweifses Pulver, von süfsem Geschmack. Wenig in Wasser löslich. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 1, 26; 2, 154). — Zersetzt sich leicht in Schwefelsilber und Schwefelsäure. $AgO,S^2O^2 = AgS + SO^3$. H. ROSE.

[608] Das unterschwefligsaure Silberoxyd verbindet sich mit andern unterschwefligsauren Salzen zu *unterschwefligsauren Silberoxyd-Doppelsalzen.* Die unterschwefligsauren Silberoxyd-Alkalien erhält man, indem man in unterschwefligsaurem Alkali auflöst: entweder unterschwefligsaures Silberoxyd, oder reines Oxyd (wo Alkali frei wird), oder ein Silberoxydsalz oder Chlorsilber, wobei sich zugleich ein anderes Alkalisalz erzeugt. Sie lassen sich aus der wässrigen Lösung durch Weingeist niederschlagen und damit waschen. Sie schmecken äufserst süfs, und werden durch mäfsige Wärme zersetzt, daher sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume mit Vitriolöl getrocknet werden müssen. HERSCHEL.

C. *Tiefschwefelsaures Silberoxyd.* — Die Tiefschwefelsäure gibt mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag, der in wenigen Secunden gelb, dann schwarz wird. FORDOS u. GÉLIS.

D. *Niederschwefelsaures Silberoxyd.* — Der durch Niederschwefelsäure erzeugte gelbweifse Niederschlag schwärzt sich schnell durch Bildung von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silberoxyd. LANGLOIS.

E. *Schwefligsaures Silberoxyd.* — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch nicht überschüssige wässrige schweflige Säure, oder schwefligsaures Alkali. Selbst durch die freie Säure wird fast alles Silber gefällt. Berthier. Ein Ueberschuss der Säure wirkt zersetzend, Muspratt, und der Niederschlag verwandelt sich bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit, beim Kochen sogleich, in metallisches Silber, H. Rose (*Pogg.* 33, 240). Ein Ueberschuss des schwefligsauren Alkali's würde den Niederschlag wieder lösen. H. Rose. — Weifser körniger Niederschlag, Berthier; er gleicht gefälltem Chlorsilber, hält kein Wasser, und schmeckt unangenehm, Muspratt (*Ann. Pharm.* 50, 286). Das Salz färbt sich an der Luft [im Lichte?] dunkelpurpurn, dann schwarz. Muspratt. Es zerfällt, für sich oder unter Wasser auf 100° erhitzt, in Silber und schwefelsaures Silberoxyd. Berthier. [Zugleich wird wohl auch schweflige Säure frei: $2(AgO, SO^2) = Ag + AgO, SO^3 + SO^2$.] Die Zersetzung erfolgt schneller und vollständiger, wenn das Wasser etwas schwefligsaures Kali hält. Berthier. Auch Gegenwart von schwefliger Säure im Wasser begünstigt die Zersetzung. Muspratt. Das Salz entwickelt vor anfangendem Glühen schweflige Säure, und lässt Silber nebst schwefelsaurem Silberoxyd, welches bei stärkerem Glühen in Silber, Sauerstoffgas und Schwefelsäure zerfällt. Muspratt. Das bleibende Silber beträgt 73,62 Proc. Muspratt. — Stärkere Säuren, nicht Essigsäure, entwickeln aus dem Salze die schweflige Säure. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). — Das Salz löst sich nicht, Berthier, sehr wenig, Muspratt, in Wasser; es löst sich fast gar nicht in wässriger schwefliger Säure, aber leicht in Ammoniak, Berthier. Es löst sich in wässrigen schwefligsauren Alkalien zu leicht zersetzbaren Doppelsalzen.

[609]

			Muspratt.
AgO	116	78,38	79,02 bis 77,76
SO^2	32	21,62	
AgO,SO^2	148	100,00	

F. *Unterschwefelsaures Silberoxyd.* Durch Lösen des kohlensauren Silberoxyds in wässriger Unterschwefelsäure. — X-System 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 66. $a:a^1 = 127°$; a:a nach hinten = 126°; a:y = 153° 30'; a: Fläche zwischen a und t = 161° 36'; a:u = 129° 35'; u:m = 135° 26'; u:t = 134° 34'. — Die Krystalle sind luftbeständig, schwärzen sich am Lichte; zerfallen beim Erwärmen zu einem grauen Pulver, welches beim Auflösen in kochendem Wasser wenig Schwefelsilber lässt. In 2 Th. Wasser von 16° löfslich. Heeren.

Krystallisirt.			Heeren.
Ago	116	56,31	56,15
S^2O^5	72	34,95	
2HO	18	8,74	
AgO,S^2O^5+2Aq	206	100,00	

G. *Schwefelsaures Silberoxyd.* — 1. Man kocht Silberfeile mit $1^1/_2$ Th. Vitriolöl, wobei sich schweflige Säure entwickelt. — 2. Man löst das Oxyd oder kohlensaure Oxyd in verdünnter Schwefelsäure auf. — 3. Man dampft salpetersaure Silberlösung mit Schwefelsäure zur Trockne ab. — 4. Man fällt sie durch Glaubersalz, und wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus. Die schönsten Krystalle dieses Salzes erhält man aus seiner Lösung in Salpetersäure. Mitscherlich. — Weifse, meistens sehr kleine glänzende Krystalle des 2- u. 2-gliedrigen Systems; kein Wasser haltend. Isomorph mit trocknem schwefel- und

selen-sauren Natron, übermangansauren Baryt und selensauren Silberoxyd. *Fig.* 59. a:a¹¹ = 136° 20'; a : a¹ = 125° 11'. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 138; 25 301). — Spec. Gew. 5,341 KARSTEN. — Wird nur in sehr hoher Temperatur nach vorhergegangenem Schmelzen zu Silber, unter Entwicklung von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas. GAY-LUSSAC. Zerfällt, mit Kohle gemengt, schon bei dunklem Glühen in Silber und in gleiche Maafse von schwefelsaurem und schwefligsaurem Gas. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 70). — [Wird beim Glühen in Kohlenoxydgas zu metallischem Silber reducirt. STAMMER (*Pogg.* 82, 136). L.] — In 87 Wasser, WENTZEL, in weniger Salpetersäure auflöslich. Es löst sich reichlicher in Vitriolöl, und wird daraus zum Theil durch Wasser gefällt. SCHNAUBERT (*von der Verwandtschaft* S. 65).

AgO	116	74,36
SO^3	40	25,64
AgO,SO3	156	100,00

Folgendes Verhältniss des Silbers zur Schwefelsäure verdient eine genauere Erforschung: Von einer Silberplatte, 20 Gran schwer, mit 2 Drachmen wasserfreier Schwefelsäure in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, lösen sich 6 Gran ohne alle Entwicklung von schwefliger Säure zu einer klaren braunen Flüssigkeit. Die Einwirkung der trocknen Säure auf das Silber beginnt augenblicklich, und die Lösung schwärzt die Finger, wie andere Silberlösungen. Auch rauchendes Vitriolöl löst in der Kälte Silber auf, und selbst englisches, zuvor durch Einkochen concentrirt. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 16, 108).

[610] H. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelsilber.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dunkelbraunen, im Ueberschuss des Calciumsalzes mit dunkler Farbe löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz, glänzend und schwierig zu pulvern ist, und bei der Destillation viel Schwefel und wenig Schwefelkohlenstoff liefert, und mit Kohle gemengtes Schwefelsilber lässt. BERZELIUS.

I. *Schwefelphosphor-Schwefelsilber.* — a. *Einfach-Schwefelphosphor-Einfach-Schwefelsilber.* — α. *Halbsaures* — 2AgS,PS. Durch Glühen von I, b oder c. — Dunkelbraunes Pulver. — β. Einfachsaures. — *Silbersulfosubphosphit.* — Silber, aus Chlorsilber durch Zink und Salzsäure reducirt, mit kalter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wird im Kugelapparat (III, 26) mit Einfach-Schwefelphosphor befeuchtet, und in einem Strom von Wasserstoffgas ganz gelinde erwärmt. Die Verbindung erfolgt unter Wärmeentwicklung, wobei sich ein phosphorreicherer Schwefelphosphor verflüchtigt; der Rest des überschüssigen Schwefelphosphors wird durch gelindes Erwärmen im Wasserstoffgasstrom entfernt. Wenn das Silber in der Wärme getrocknet wird, auch nur bei 60°, so geht seine grauliche Farbe in die silberweifse über, und es verbindet sich nicht mehr so vollständig mit dem Schwefelphosphor, so dass Silberflittern der Verbindung beigemengt bleiben. Auch bereits gebildetes Schwefelsilber nimmt den Schwefelphosphor sehr unvollständig auf. — Schwarz, von dunkelviolettbraunem Pulver. Kommt in der Retorte bei anfangendem Glühen in teigigen Fluss, und entwickelt dann unter starkem Aufblähen Einfach-Schwefelphosphor, während Schwefelsilber bleibt. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 254).

			Berzelius.
Ag	108	63,01	63,76
P	31,4	18,32	18,00
2S	32	18,67	18,25
AgS, PS	171,4	100,00	100,01

b. *Dreifach-Schwefelphosphor-Schwefelsilber.* — *Silbersulfophosphit.* — Beim Erhitzen des fein vertheilten Silbers mit Phosphor und Schwefel in einem Strom von Wasserstoffgas erfolgt die Verbindung mit äufserster Heftigkeit, wobei sich der meiste überschüssige Phosphor verflüchtigt, dessen Rest durch Erwärmen in einem Strom von Wasserstoffgas zu entfernen ist. — Grauer Klumpen, leicht zu hellgelbem Pulver zerreibbar, einige Metallflitter haltend. Gibt in einer Retorte bei anfangendem Glühen Schwefel und lässt die dunkelbraune Verbindung I, a, α. Löst sich sehr leicht in Salpetersäure, ohne Abscheidung von Schwefel. Berzelius.

			Berzelius.
2Ag	216	65,98	66,30
P	31,4	9,59	8,24
5S	80	24,43	25,48
2AgS, PS3	327,4	100,00	100,02

[611] c. *Fünffach-Schwefelphosphor-Schwefelsilber.* — 2AgS, PS^5. — Bei gelindem Erhitzen der Verbindung a, β (AgS, PS) mit 4 At. Schwefel verflüchtigt sich unter Schmelzen die Hälfte des sich bildenden Fünffach-Schwefelphosphors, und beim Erkalten erhält man eine bräunlichpomeranzengelbe Masse, von satt gelbem Pulver, welche, bei abgehaltener Luft geglüht, unter Verlust von Schwefel in 2AgS, PS übergeht. Berzelius.

Silber und Selen.

A. *Einfach-Selen-Silber.* — Findet sich in Verbindung mit etwas Selenblei natürlich. — Das Silber lässt sich leicht mit Selen zusammenschmelzen; es wird durch Selendämpfe, selenige Säure und Hydroselen geschwärzt; Hydroselen erzeugt mit Silbersalpeter einen schwarzen Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgrau wird, und in der Rothglühhitze, ohne Selen zu entwickeln, zu einer silberweifsen, etwas ductilen Kugel schmilzt. Diese verliert das Selen nicht vollständig bei noch so langem Erhitzen an der Luft, auch nicht beim Schmelzen mit Borax, Alkalien oder Eisen, welches letztere zu einer körnigen, dunkelgelbbraunen Verbindung aufgenommen wird. Es löst sich in kochender Salpetersäure als selenigsaures Silberoxyd, welches sich beim Erkälten krystallisch, beim Vermischen mit Wasser pulverig abscheidet. Berzelius.

Das *natürliche Selensilber* findet sich in dünnen Platten mit den Durchgängen des Würfels; von 8,00 spec. Gew.; härter als Steinsalz; geschmeidig, doch weniger, als Schwefelsilber; undurchsichtig, stark glänzend, eisenschwarz, von gleichem Strich. — Gibt beim Schmelzen im Glaskolben ein geringes Sublimat von Selen und darüber von seleniger Säure. Schmilzt auf der Kohle in der äufsern Löthrohrflamme ruhig, in der innern unter Schäumen, und glüht beim Erstarren wieder auf. Gibt auf der Kohle mit kohlensaurem Natron ein Metallkorn, welches sich beim Erkalten mit einer schwarzen Haut überzieht, aber bei Borax-

salz zu reinem Silber wird, welches blank bleibt. Löst sich sehr schwer in verdünnter Salpetersäure, ziemlich leicht in rauchender. G. Rose (*Pogg.* 14, 471).

	Künstlich.		Berzelius.		Natürlich.		G. Rose.
Ag	108	72,97	73,16	13Ag	1404	67,89	65,56
Se	40	27,03	26,84	Pb	104	5,03	4,91
				Fe			Spur
				14Se	560	27,08	25,93
AgSe	148	100,00	100,00		2068	100,00	96,40

B. *Zweifach-Selen-Silber.* — Man erhitzt durch Hydroselen gefälltes Selensilber mit überschüssigem Selen, und entfernt den zu grossen Ueberschuss durch Erhitzen bei abgehaltener Luft. — Grau, etwas geschmeidig, unter der Rothglühhitze mit spiegelglatter Oberfläche schmelzbar. Verliert, bei abgehaltener Luft geglüht, kein Selen, bei Luftzutritt soviel, dass es zu A wird.

Berechnung nach Berzelius.		
Ag	108	57,45
2Se	80	42,55
$AgSe^2$	188	100,00

[612] C. *Selenigsaures Silberoxyd.* — AgO,SeO^2. — Selenige Säure fällt aus salpetersaurem Silberoxyd einfach-selenigsaures Silberoxyd als ein weifses Pulver. Dasselbe krystallisirt aus einer mit heifsem Wasser verdünnten Auflösung in Salpetersäure in Nadeln. Wird nicht durch das Licht geschwärzt. Schmilzt beinahe so leicht, wie Hornsilber, zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten weifs und undurchsichtig, zerreiblich und von krystallischem Bruche wird. Entwickelt, heftiger geglüht, selenige Säure und Sauerstoffgas, und überzieht sich mit metallischem Silber. Löst sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser, leicht in heifser Salpetersäure, daraus durch kaltes Wasser fällbar. Berzelius.

			Berzelius.
AgO	116	67,44	67,29
SeO^2	56	32,56	32,71
AgO,SeO^2	127	100,00	100,00

D. *Selensaures Silberoxyd.* — Von der Krystallform des schwefelsauren. *Fig.* 59. $a:a^{11} = 135° 42'$; $a:a^1 = 123° 30'$. Mitscherlich.

Silber und Iod.

A. *Iod-Silber.* — Findet sich natürlich. — Bildet sich beim Erhitzen beider Stoffe und auch als ein Niederschlag beim Vermischen eines aufgelösten Silbersalzes mit Hydriod oder einem wässrigen Iodmetall. — Blassgelb, bräunt sich am Lichte langsamer, als Chlorsilber; schmilzt bei schwachem Rothglühen zu einer rothen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine weiche Masse darstellt. H. Davy. Die erstarrte Masse ist schmutziggelb, undurchsichtig und von körnigem Bruche. Berzelius. Von 5,0262 Karsten, 5,614 P. Boullay spec. Gewicht. Wird bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelb. Tränkt man Papier mit Silberlösung, dann mit verdünnter Iodkaliumlösung, so ertheilt das gefällte Iodsilber dem Papier eine blassgelbe Farbe, die bei jedesmaligem Erhitzen dunkel wird, und beim Erkalten,

schon durch das Berühren mit dem kalten Finger, wieder blass. Eine Stelle des Papiers, mit Kali befeuchtet, wird weifs, und bleibt so beim Erhitzen; eben so mit Ammoniak, nur dass dieses allmälig wieder verdunstet, womit die dunkle Färbung beim Erhitzen wieder eintritt. TALBOT (*Phil. Mag. J.* 12, 258; auch *Pogg.* 40, 326). Der Versuch lässt sich noch besser auf Porcellan anstellen, da das Papier leicht anbrennt. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 14, 123). — Verflüchtigt sich vor dem Löthrohr mit grüner Flamme und weifsem, stechenden Rauch, wobei nur wenig Silber auf der Kohle bleibt. — Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Silber, Iodkalium und Sauerstoffgas. H. DAVY. — Bei Gegenwart von Wasser scheiden Zink und Eisen metallisches Silber ab; Antimon und Wismuth sind selbst beim Kochen ohne Wirkung; wässriges Kali oder Natron färben das Iodsilber unter unvollständiger Zersetzung bräunlich; kohlensaures Kali und Natron verändern die Farbe nur wenig, und kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk oder [613] Bittererde, so wie reiner Strontian, Kalk oder Bittererde, sind auf nassem Wege ohne Wirkung. — Wird in einem Strom von Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur weifs, unter Aufnahme von Chlor, und entwickelt dann bei gelindem Erwärmen das Iod. Hierbei liefern 234 Th. (1 At.) Iodsilber 142,5 bis 143,3 bis 145,5 Th. Chlorsilber. BERZELIUS. (*Pogg.* 14, 558). — Wird durch erhitzte concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure unter Iodentwicklung in salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd verwandelt; Wasserzusatz stellt einen Theil des Iodsilbers wieder her. — Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein; auch nicht Phosphorsäure. BRANDES (*Schw.* 61, 255). Salpetersaure Quecksilberoxydlösung löst Iodsilber. PREUSS. — Wässriges Ammoniak färbt das Iodsilber blasser und löst nach H. ROSE (*Pogg.* 31, 583) eine Spur auf. 1 Th. Iodsilber löst sich in 2510 Th. wässrigem Ammoniak von 0,96 spec. Gew. MARTINI (*Schw.* 56, 154). Wasser löst kein Iodsilber; concentrirtes Iodkalium, Chlorkalium oder Chlornatrium löst es ziemlich reichlich.

Ag	108	46,15
J	126	53,85
AgJ	234	100,00

Das *natürliche Iodsilber* aus Mexico ist geschmeidig, durchscheinend, perlgrau. NÖGGERATH (*Schw.* 51, 363). Es schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr, wird roth und färbt die Flamme violett. DEL RIO (*Schw.* 50, 494). vgl. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 29, 99; auch *Schw.* 45, 26).

B. *Iodsaures Silberoxyd.* — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch Iodsäure, GAY-LUSSAC, oder durch iodsaures Natron, RAMMELSBERG. — Weifser Niederschlag. GAY-LUSSAC. Krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen, lebhaft glänzenden rectangulären Säulen, frei von Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 572). — Zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoffgas und Iodsilber. BENCKISER, RAMMELSBERG. Wird durch wässrige Salzsäure in Chlorsilber, Dreifach-Chloriod, Wasser und Chlorgas zersetzt. FILHOL. $AgO,JO^5 + 6HCl = AgCl + JCl^3 + 6HO + 2Cl$. — Löst sich in Ammoniak zu einer Flüssigkeit, aus welcher schweflige Säure Iodsilber fällt. GAY-LUSSAC (*Gilb.* 49, 255). Löst sich sehr schwierig in Salpetersäure. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 255).

			BENCKISER.	Oder:			BENCKISER.	RAMMELSBERG.
AgO	116	41,13	40,57	AgJ	234	82,98	82,17	83,84
JO^5	166	58,87	59,43	6 O	48	17,02	17,83	16,16
AgO,JO^5	282	100,00	100,00		282	100,00	100,00	100,00

C. *Ueberiodsaures Silberoxyd.* — a. *Halb.* — α. *Einfach-gewässert.* — Bleibt beim Behandeln des dreifach-gewässerten Salzes mit warmem Wasser, welches nichts davon auflöst, als eine dunkelrothbraune Masse von schön rothem Pulver, die beim Glühen in 17,25 Proc. Sauerstoffgas, 1,95 Wasser und 80,44 eines Gemenges von Silber und Iodsilber [614] zerfällt. — β. *Dreifach-gewässert.* — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch die Lösung des halb-überiodsauren Natrons in verdünnter Salpetersäure, wäscht den blassgrüngelben Niederschlag mit Salpetersäure-haltendem Wasser, und löst ihn dann in warmer verdünnter Salpetersäure, aus welcher das Salz beim Erkalten in glänzenden strohgelben Krystallen anschiefst. — Es zerfällt beim Erhitzen in 16,66 Proc. Sauerstoffgas, 6,17 Wasser und 77,50 eines Gemenges von Iodsilber und Silber. — Sowohl α als β lösen sich in warmer Salpetersäure; lässt man diese erkalten, so schiefst gelbes Salz β an; dampft man aber die Lösung ab, so entzieht die Salpetersäure die Hälfte des Silberoxyds und lässt einfach-saures Salz b anschiefsen. AMMERMÜLLER u. MAGNUS.

	α		AMMERMÜLLER u. MAGNUS.		β		AMMERMÜLLER u. MAGNUS.
2AgO	232	54,85		2AgO	232	52,61	
JO^7	182	43,02		JO^5	182	41,27	
HO	9	2,13	1,95	3HO	27	6,12	6,17
$2AgO,JO^7 + Aq$	423	100,00		+ 3Aq	441	100,00	

b. *Einfach.* — Man dampft die Lösung des Salzes a, β in warmer Salpetersäure in der Wärme ab. Hierbei schiefst das Salz schon in der Wärme in wasserfreien pomeranzengelben Krystallen an. Dieselben zerfallen beim Erhitzen in Sauerstoffgas und Iodsilber. Unter kaltem Wasser, welches die Hälfte der Säure ohne alles Silberoxyd aufnimmt, zerfallen sie in ein strohgelbes Pulver des dreifach-gewässerten halbsauren Salzes, und unter warmem Wasser werden sie zu dem rothen einfach-gewässerten Salze a, α. — Sowohl das einfach- als das halb-saure Salz liefert beim Kochen mit Wasser oder Salpetersäure Spuren von iodsaurem Silberoxyd, durch seine weifse Farbe und schwierige Löslichkeit leicht erkennbar. AMMERMÜLLER u. MAGNUS (*Pogg.* 28, 516).

			Oder:			AMMERMÜLLER u. MAGNUS.
AgO	116	38,92	AgJ	234	78,52	78,58
JO^7	182	61,08	8O	64	21,48	21,25
AgO,JO^7	298	100,00		298	100,00	99,83

Silber und Brom.

A. *Brom-Silber.* — Findet sich natürlich. — 1. Salpetersaure Silberlösung gibt mit wässrigem Hydrobrom oder Bromkalium einen gelbweifsen Niederschlag. BALARD. — Derselbe Niederschlag wird durch Brom erhalten. — Fügt man zu einem wässrigen Gemisch von Hydrobrom und Salzsäure in kleinen Antheilen Silberlösung, so fällt zuerst Bromsilber nieder, sich im Lichte rein grau färbend, und erst zuletzt Chlorsilber, welches im Licht violette Farbe annimmt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 77, 417).

Der im Schatten getrocknete Niederschlag ist gelb, BALARD, von 6,3534 spec. Gew. KARSTEN, und schmilzt beim Erhitzen zu einer röth-

lichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, durchscheinenden, hornähnlichen Masse [615] erstarrt. Balard. Krystallisirt aus der Lösung in wässrigem Hydrobrom in Oktaedern. Löwig.

			Balard.	Löwig.
Ag	108	57,94	58,9	58,95
Br	78,4	42,06	41,1	41,05
AgBr	186,4	100,00	100,0	100,00

Der Niederschlag schwärzt sich, im feuchten Zustande dem Lichte dargeboten, jedoch langsamer als Chlorsilber. Balard. Er wird dabei nicht violett, wie das Chlorsilber, sondern rein grau. Berthier. — Das Bromsilber lässt bei starkem Glühen mit kohlensaurem Natron Silber und Bromnatrium; aber bei schwächerem schmilzt es damit zu einer trüben Masse zusammen, aus welcher sich das unveränderte kohlensaure Natron durch Wasser ausziehen lässt. Berzelius (*Lehrbuch*). — Es gibt mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Silber. Balard. — Es wird durch Chlor in der Wärme viel langsamer in Chlorsilber verwandelt, als Iodsilber. Berzelius (*Pogg.* 14, 565). Ist es in Wasser vertheilt, so wird es durch Chlor sogleich zersetzt. Berthier. — Wässrige unterchlorige Säure bildet Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd unter Entwicklung von Brom und Chlor. Balard. — Kochendes Vitriolöl entwickelt aus dem Bromsilber einige Bromdämpfe; kochende Salpetersäure ist ohne Wirkung. Balard. — Salpetersaure Quecksilberoxydlösung nimmt Bromsilber auf. Wackenroder. — Das Bromsilber löst sich in concentrirtem Hydrobrom und in concentrirter Salzsäure. Löwig. — Es löst sich kaum in verdünntem, leicht in concentrirtem Ammoniak. — Es löst sich auch ein wenig in der concentrirten Lösung des Bromkaliums oder Bromnatriums. Löwig. — Es löst sich in heifser Salmiaklösung, sehr wenig in wässrigem kohlen-, schwefel- oder bernstein-sauren Ammoniak, am wenigsten in salpetersaurem. Wittstein.

Natürliches Bromsilber. — Das von Plateros in Mexico, mit viel arsensaurem und kohlensaurem Bleioxyd gemengt, ist gelblich olivengrün, von 5,8 bis 6,02 spec. Gew., und in Würfeln und Oktaedern krystallisirt. Sein hellgrünes Pulver wird im Lichte grau. — Das Erz von Chanaveillo in Chili ist ein Gemisch von Bromsilber und Chlorsilber, mit noch andern Mineralien gemengt. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 77, 417; 79, 164).

B. *Wässriges Hydrobrom-Bromsilber*, oder *saures Hydrobrom-Silberoxyd*. — 1 At. concentrirtes Hydrobrom löst beinahe 1 At. Bromsilber, welches beim Verdunsten herauskrystallisirt und durch Verdünnung mit Wasser gefällt wird. Löwig.

C. *Unterbromigsaures Silberoxyd*. — Silberoxyd liefert mit wässrigem Brom Bromsilber und wässriges unterbromigsaures Silberoxyd, welches leicht in Bromsilber und bromsaures Silberoxyd zerfällt. Balard.

D. *Bromsaures Silberoxyd*. — Freie Bromsäure und bromsaures Kali fällen aus salpetersaurer Silberlösung ein [616] weifses, sich am Lichte sehr wenig schwärzendes Pulver. Balard. Es wird am Lichte bald grau. Rammelsberg. Es zerfällt beim Erhitzen unter Aufbrausen in Sauerstoffgas und Bromsilber, Löwig; bei raschem Erhitzen unter feuriger Verpuffung, Verflüchtigung eines Theils des Bromsilbers in Gestalt eines gelben Dampfes, und Entwicklung eines schwachen Bromgeruchs.

Rammelsberg (*Pogg.* 52, 94). Verpufft auf glühenden Kohlen wie Salpeter. Löwig. Wird durch Digestion mit Salzsäure in Chlorsilber verwandelt. Rammelsberg. — Löst sich nicht in Wasser und Salpetersäure, dagegen in Ammoniak. Löwig. Löst sich wenig in Wasser. Rammelsberg.

			Rammelsberg.
AgO	116	49,49	49,73
BrO^5	118,4	50,51	50,27
AgO,BrO^5	234,4	100,00	100,00

Silber und Chlor.

A. *Halb-Chlorsilber.* — *Schwarzes Chlorsilber.* — *Bildung.* — 1. Durch Fällung erhaltenes weifses Chlorsilber färbt sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Lichte unter Chlorentwicklung violett, dann braungrau, zuletzt schwarz. — Setzt man das weifse Chlorsilber unter Wasser in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte aus, so bemerkt man nach 24 Stunden starken Chlorgeruch; lässt man das Chlor aus dem Wasser verdunsten, so theilt sich ihm bei weiterem Einwirken des Lichts wieder frisches mit. So dauert dieses Freiwerden von Chlor aus dem Chlorsilber im Lichte mehrere Monate fort, immer schwächer, und zuletzt bemerkt man statt des Chlors nur noch Salzsäure im Wasser, welche sich aus dem Chlor (unter Sauerstoffgasentwicklung) gebildet hat. Doch bleiben die innersten Theile des weifsen Chlorsilbers unverändert. Wetzlar (*Schw.* 52, 466). Auch Thenard und Fischer bemerkten diese Chlorentwicklung. Nach Scheele und Bucholz wird bei dieser Schwärzung Salzsäure frei; eben so nach Berthollet (*Stat. chim.* 1, 195) und zwar ohne alles Sauerstoffgas. — Die Schwärzung im Lichte erfolgt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, und daher nicht im Vacuum über Vitriolöl; auch Bedeckung mit Weingeist schützt das weifse Chlorsilber wenigstens auf längere Zeit vor Schwärzung. Seebeck (*Pogg.* 9, 172). — Die Schwärzung erfolgt langsamer unter Wasser, welches Chlorkalium oder Chlornatrium gelöst enthält, als unter reinem. Wetzlar. — Das weifse Chlorsilber schwärzt sich im Lichte nicht unter Salpetersäure, Scheele; es schwärzt sich auch unter Salpetersäure oder Salzsäure, aber nicht unter wässrigem Chlor und unter schwefelsaurem Eisenoxyd. Wetzlar. Unter Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. wird es erst in 2 Tagen blassviolett, im Sonnenlicht in 1 Stunde dunkelviolett; unter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bleibt es im Tageslicht weifs, und färbt sich im Sonnenlicht in 1 Stunde sehr blass-violett, was in 4 Stunden nicht zunimmt. Wittstein (*Repert.* 63, 220). — Fällt man eine mit schwefel- oder essig-saurem Eisenoxyd gemischte Silberlösung durch Kochsalz, so schwärzt sich der Niederschlag im Lichte in 2 Stunden nicht, erhält aber in einigen Tagen einige graue Färbung. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 20, 365). — Wenn dem gefällten Chlorsilber eine Spur Kalomel beigemengt ist, so schwärzt es sich nicht im Lichte. H. Rose. ⌈Bei 60° bis 80° gefällt und bei dieser Temperatur in der Flüssigkeit gelassen, schwärzt sich das Chlorsilber selbst während mehreren Tagen nicht. Pohl (*Ber. d. Wiener Acad.* 1851, 574). L.⌉ — 2. Das Silber entzieht der wässrigen Lösung von Anderthalb-Chloreisen, Einfach-Chlorkupfer oder Einfach-Chlorquecksilber bei [617] nicht zu langer Berührung nur so viel Chlor, dass schwarzes Chlorsilber entsteht, wobei Einfach-Chloreisen, Halb-Chlorkupfer oder Halb-Chlorquecksilber gebildet wird. Wetzlar. — Die Lösung eines dieser 3 Chlormetalle gibt auf Silber sogleich einen schwarzen Flecken. Hierauf gründet sich Smithson's Verfahren, ein wässriges Chlormetall zu erkennen, sofern es bei Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Kupferoxyd blankes Silber schwärzt. — Ein Silberlöffel läuft nur dann beim Befeuchten mit Salmiaklösung schwarz an, wenn er Kupfer hält, oder wenn sich ein Kupferstück in der Flüssigkeit befindet; denn es muss zuerst Einfach-Chlorkupfer erzeugt werden. Wetzlar. Diesen Erfah-

rungen entgegen gibt SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 44, 27) an, dass feinvertheiltes Silber auf wässriges Anderthalb-Chloreisen keine Wirkung äufsert. — Um hiernach das schwarze Chlorsilber möglichst rein zu erhalten, übergiefst man Blattsilber mit wässrigem Anderthalb-Chloreisen oder Einfach-Chlorkupfer. Das Blattsilber zerfällt sogleich in Flittern, hierauf in ein braunschwarzes Pulver, welches gewaschen wird. Durch Eisenvitriol gefälltes pulvriges Silber eignet sich minder gut, weil es zusammenbackt, daher es länger mit der Eisen- oder Kupfer-Lösung zusammengelassen werden muss, und dadurch zum Theil in weifses Chlorsilber übergeht, welches mit dem schwarzen ein braunes Gemenge liefert. WETZLAR. — A. VOGEL erhielt mit Blattsilber und Aetzsublimatlösung ein *weifses* pulvriges Gemenge von Chlorsilber und Kalomel. — 3. Aus Silberoxydul und seinen Salzen lässt sich durch Salzsäure schwarzes Chlorsilber darstellen. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 3). — Das aus dem citronensauren Salze durch Kali gefällte Silberoxydul gibt mit Salzsäure einen braunen Körper. — Wässriges citronensaures Silberoxydul gibt mit Salzsäure denselben braunen Niederschlag. WÖHLER.

Nach (1 u. 2) schwarz; nach (3) braun, und unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend. WÖHLER.

Die Verbindung (3), bis zum Schmelzpuncte des Einfach-Chlorsilbers erhitzt, backt zusammen, und wird zu einem gelben Gemenge von Silber und Einfach-Chlofsilber. WÖHLER. — Wässriges Ammoniak zieht aus (1, 2 u. 3) Einfach-Chlorsilber aus, und lässt ein schwarzes Pulver von metallischem Silber, in Salpetersäure unter Aufbrausen löslich. SCHEELE, WETZLAR, DULK, WÖHLER. Wie Ammoniak wirkt kochende concentrirte Salzsäure oder kochende Kochsalzlösung. WETZLAR. Nach BERTHOLLET löst sich das schwarze Chlorsilber völlig in Ammoniak. — Unter Salpetersäure behält das Halb-Chlorsilber seine schwarze Farbe, A. VOGEL (*Gilb.* 72, 286), und selbst an warme concentrirte tritt es kein Silber ab, ein Beweis, dass kein freies Silber vorhanden ist. WETZLAR. Erwärmte Salpetersäure nimmt von (2) etwas Silber auf, und lässt einen braunrothen, fast gänzlich in Ammoniak löslichen Rückstand. DULK (*J. pr. Chem.* 3, 232). — Unter wässrigem Chlor, Anderthalb-Chloreisen oder Einfach-Chlorkupfer (nicht unter schwefelsaurem Eisenoxyd) verwandelt sich (1 u. 2) in weifses Chlorsilber, wobei Einfach-Chloreisen oder Halb-Chlorkupfer entsteht. WETZLAR.

B. *Einfach-Chlorsilber.* — *Hornsilber, Luna cornea.* — Findet sich in der Natur als *Hornsilber*. — *Bildung.* 1. Silber verwandelt [618] sich im Chlorgase und im wässrigen Chlor langsam in Hornsilber, ohne jedoch in ersterem Feuerentwicklung zu zeigen. — 2. Salzsaures Gas (auch völlig trocknes), über glühendes Silber geleitet, liefert Wasserstoffgas und Chlorsilber; umgekehrt zersetzt sich glühendes Chlorsilber in einem Strom von Wasserstoffgas in salzsaures Gas und Silber. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 260; auch *J. pr. Chem.* 2, 155). Die Umwandlung des Silbers in Chlorsilber erfolgt nur oberflächlich, weil das Chlorsilber das übrige Silber einhüllt. Ist das Silber mit Alaunerde umgeben, in welche sich das geschmolzene Chlorsilber zieht, so wird mehr Silber in Chlorsilber verwandelt; ist die Alaunerde mit Kochsalz gemengt, welches mit dem Chlorsilber eine leichtflüssige Verbindung bildet, so wird das Silberblech vollständig in Chlorsilber verwandelt. Leitet man in die Muffel, unter welcher Silber schmilzt, salzsaures Gas, so nimmt das Silber allmälig ab, weil Chlorsilber verdampft. Glüht daher Silber in einem Gemenge von Ziegelmehl und Kochsalz, und lässt die Porosität des Tiegels das Eindringen der Wasserdämpfe zu, welche durch das Verbrennen des Brennmaterials erzeugt werden, so wird das Kochsalz durch die Kieselerde

in kieselsaures Natron und Salzsäure zersetzt (I, 786), welche das Silber in Chlorsilber verwandelt, welches dann mit dem übrigen Chlornatrium zusammenschmilzt. Hierauf gründet sich die amerikanische Scheidung des Silbers vom Golde durch Cämentation. s. *Gold*. Kieselerde wirkt wie Ziegelmehl, doch weniger gut, weil sich die Masse mehr verglast. Glüht man dagegen Silber mit Ziegelmehl und Kochsalz in einer Porcellanröhre, so bleibt es unverändert, auch wenn man einen Strom trockner Luft hindurchleitet. Auch bei 3stündigem Rothglühen mit Kochsalz unter der Muffel verändert sich das Silber nicht. BOUSSINGAULT. — 3. Unter wässriger Salzsäure verwandelt sich das Silber unter Wasserstoffgasentwicklung oberflächlich in Chlorsilber, von welchem sich ein geringer Theil löst. PROUST. — Bei Luftzutritt löst sich das Silber in Salzsäure von 1,2 spec. Gew. in 8 Tagen zu einer Flüssigkeit, aus welcher Wasser Chlorsilber fällt. FISCHER (*Schw.* 51, 193). Hier tritt der Sauerstoff der Luft an den Wasserstoff der Salzsäure. — Auch wenn die Salzsäure Stoffe enthält, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, wie Arsensäure, oder Braunstein, so verwandelt sich das Silber leicht in Chlorsilber. SCHEELE (*Opusc.* 1, 169). Eben so wirkt Zusatz von Kupfervitriol oder Einfach-Chlorkupfer zur Salzsäure. SONNESCHMIDT, KARSTEN. — Unter Kochsalzlösung verwandelt sich bei Luftzutritt Blattsilber oder Silberpulver unter gleichzeitiger Bildung von Natron durch den Sauerstoff der Luft in Chlorsilber, welches sich dann in der Kochsalzlösung auflöst. WETZLAR (*Schw.* 52, 473). Piaster eines untergegangenen spanischen Schiffes, nach Jahren aus dem Seewasser heraufgebracht, zeigten sich in Chlorsilber verwandelt. PROUST. — 4. In unterchlorigsaurem Gase, in wässriger unterchloriger Säure und ihren Salzen verwandelt sich feinvertheiltes Silber unter Sauerstoffgasentwicklung in Chlorsilber. BALARD. — 5. Silberoxyd zersetzt sich mit Salzsäure in Chlorsilber und Wasser. — Mit kochendem wässrigen Chlorkalium oder Chlornatrium bildet es Chlorsilber und wässriges Alkali, welches nur eine Spur Chlorsilber und Silberoxyd hält. WETZLAR (*Schw.* 53, 100). — 6. Alle Silberoxydsalze, [619] auch die unlöslichen, wie kohlensaures, phosphorsaures, chromsaures und kleesaures Silberoxyd, werden durch wässrige Salzsäure und wässrige Chlormetalle in Chlorsilber verwandelt. — 7. Auch Chlor fällt aus den Silberlösungen Chlorsilber, doch meistens unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsaurem Silberoxyd, welches bald in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd zerfällt. — 8. Schwefelsilber verwandelt sich, in Chlorgas erhitzt, langsam in Chlorsilber. Hierbei liefern 124 Th. (1 At.) Schwefelsilber 143,3 bis 144,2 Chlorsilber. BERZELIUS. — Beim Rösten mit Kochsalz liefert es Chlorsilber und schwefelsaures Natron. — Mit wässrigem Einfach-Chlorkupfer bildet es, nur, wenn Kochsalz beigemischt ist, Chlorsilber und Halb-Chlorkupfer, welches im Kochsalz gelöst bleibt u. s. w. (III, 607). — 9. Erwärmtes Iodsilber und Bromsilber (dieses sehr langsam) wird in Chlorgas zu Chlorsilber. 234 Th. (1 At.) Iodsilber geben 142,5 bis 143,3 bis 145,5 Chlorsilber. BERZELIUS (*Pogg.* 14, 558).

Darstellung. Man schlägt salpetersaures Silberoxyd durch Salzsäure oder Kochsalz nieder, wäscht und trocknet, alles bei abgehaltenem Lichte.

Eigenschaften. Das natürliche ist nach *Fig.* 1, 2, 3, 4 und 5 krystallisirt, geschmeidig und biegsam, von 5,55 spec. Gewicht, grauweifs, fettig-demantglänzend und durchscheinend. Aus der Lösung in wässrigem Ammoniak oder Salzsäure krystallisirt das Hornsilber ebenfalls in Oktaedern; das aus einem aufgelösten Silbersalze durch Salzsäure gefällte

erscheint als ein weifser, käsiger Niederschlag. Nach dem Schmelzen erkältet, gesteht das Hornsilber, unter beträchtlicher Ausdehnung, Persoz (*Chim. molecul.* 242), zu einer farblosen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden, hornähnlichen Masse, die vom Nagel Eindrücke annimmt. Vor dem Schmelzen von 5,501 (nach der Schwärzung an der Sonne 5,5671) Karsten spec. Gew., nach dem Schmelzen und Erstarren von 5,4548 Proust, 5,4582 Karsten, 5,548 P. Boullay. — Schmilzt bei 260°, sich zuvor gelb färbend, zu einer durchsichtigen, pomeranzengelben, in die Poren irdener Schmelztiegel dringenden Flüssigkeit, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt.

			Ure	Marignac.	Berzelius früher	Berzelius später	Wenzel.	Val. Rose.	Bergman, Bucholz.
Ag	108	75,314	75,524	75,34	75,34	75,33	75,33	75,18	75
Cl	35,4	24,686	24,476	24,66	24,66	24,67	24,67	24,82	25
AgCl	143,4	100,000	100,000	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100

Oder:	Berzelius.	Marcet.	Proust.	Val. Rose.	Zaboada.	Bucholz.	Chenevix.	Kirwan.
AgO	80,903	80,95	82	82,26	82,3	82,5	83	83,46
Cl—O	19,097	19,05	18	17,74	17,7	17,5	17	16,54
	100,000	100,00	100	100,00	100,0	100,0	100	100,00

Zersetzungen. 1. Das weifse Hornsilber wird am Lichte [620] violett und schwarz. vgl. (III, 615). — 2. Auf der Kohle vor dem Löthrohr liefert es Metall unter Entwicklung von Salzsäuregeruch. Bei Zusatz von Kupferoxyd färbt sich die Flamme blau. — 3. In einem Strom von Kohlenoxydgas geglüht, zersetzt es sich rasch in Phosgengas und Silber. Göbel (*J. pr. Chem.* 6, 388). AgCl + CO = Ag + CO,Cl. — Beim Glühen mit reiner Kohle wird es nicht zersetzt (I, 786, oben). — 4. Mit Phosphor liefert es beim Erhitzen Chlorphosphor und Silber, dem noch viel Chlorsilber beigemengt bleibt. H. Rose (*Pogg.* 27, 117). Durch Phosphorwasserstoffgas wird es bei mäfsiger Wärme sehr leicht in Salzsäure, Phosphor und Silber zersetzt. H. Rose (*Pogg.* 24, 334). — 5. Im frischgefällten Zustande mit wässrigen schwefligsauren Alkalien gekocht, wird es ziemlich rasch zu Metall reducirt, welches jedoch, wenn es rein werden soll, noch mit Ammoniak zu waschen ist. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). Kalte wässrige schweflige Säure wirkt nicht ein; warme färbt das Chlorsilber hellgrau. A. Vogel. — 6. Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber scheiden, mit Hornsilber und Wasser bewegt, unter Wärmeentwicklung das Silber ab, besonders leicht bei überschüssiger Salzsäure und in der Wärme. Zink und Eisen wirken an der Luft schon trocken ein, sofern die Luft Feuchtigkeit abgibt, daher die Zersetzung im luftleeren Raume oder unter Weingeist oder Aether nicht stattfindet Bei den übrigen Metallen ist Wasser nöthig; von diesen wirken Kadmium, Blei und Arsen am schnellsten; Antimon, Kupfer und Quecksilber wirken langsam, und Zinn und Wismuth am langsamsten. Fischer (*Gilb.* 42, 230; 72, 300; *Pogg.* 6, 43). — Nur Zink und Eisen zersetzen das unter Wasser befindliche Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur. Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth und Antimon thun es nur bei Gegenwart von Quecksilber, welches das Silber aufnimmt, oder bei Gegenwart freier Salzsäure. Karsten. — Zur Zersetzung des Hornsilbers durch Quecksilber ist Gegenwart von Kochsalz nöthig. Sonneschmidt (*Ann. Chim. Phys.* 51, 349). — 7. Beim Erhitzen mit Zinnober er-

hält man Schwefelsilber und sublimirtes Einfach-Chlorquecksilber. WENZEL (*Verwandtsch.* 452). — ⌈Verschiedene Schwefel- und Arsen-Metalle zersetzen das Chlorsilber (gelöstes schneller, langsamer bei bloſser Berührung unter Wasser), und 100 Th. Arsenkobalt zersetzen 166 Th. Chlorsilber. Dieselben Verbindungen als Mineralien von verschiedenen Fundorten zeigen verschiedene zersetzende Kraft. MALAGUTI u. DUROCHER. (*Compt. rend.* 25, 160). W.⌉ — Wässriger Eisenvitriol wirkt nicht zersetzend. KEIR (*Schw.* 53, 166), WETZLAR (*Schw.* 51, 373). — 8. Durch Schmelzen mit Kali- oder Natron-Hydrat, mit kohlensaurem Kali oder Natron oder mit Kalk erhält man unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Wasser oder Kohlensäure Chloralkalimetall und Silber. — Wässriges Kali von wenigstens 1,25 spec. Gew. zersetzt das frischgefällte, noch feuchte Chlorsilber schnell und vollständig in wässriges Chlorkalium und reines Silberoxyd, nach dem Auswaschen völlig in Salpetersäure löslich. Kalte oder verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein; ist das Chlorsilber einmal getrocknet, so wird es auch bei langem Kochen mit concentrirter Lauge nur unvollkommen zersetzt. GREGORY (*Phil. Mag. J.* 22, 284). vgl. WETZLAR (*Schw.* 53, 99). — Wässriges kohlensaures Kali zersetzt das Chlorsilber. THOMSON. Es schwärzt es beim Kochen, wie es scheint, durch Bildung von Halb-Chlorsilber. — 9. Kaltes Vitriolöl zersetzt nicht das Chlorsilber; siedendes langsam, unter Entwicklung von Salzsäure und [621] Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd; auch löst sich ein Theil des Hornsilbers unzersetzt in heiſsem Vitriolöl und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. A. VOGEL.

Das Chlorsilber löst sich etwas in concentrirtem Hydrobrom, LÖWIG; — in concentrirter Salzsäure ⌈1 Th. Chlorsilber löst sich in 200 Th. starker Salzsäure und in 600 Th. derselben Säure mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnt. PIERRE (*N. J. Pharm.* 12. 137) W.⌉; auch ein wenig in heiſsem, mit Salzsäure versetztem Weingeist, beim Erkalten zum Theil niederfallend, ERDMANN (*J. pr. Chem* 19, 341); — leicht, BRETT, schwierig, WITTSTEIN, in Salmiaklösung, nicht in andern Ammoniaksalzen; — wenig in concentrirtem Chlorkalium, Chlornatrium und einigen andern wässrigen Chlormetallen; reichlich in wässrigen unterschwefligsauren Alkalien (zu Chloralkalimetall und unterschwefligsaurem Silberoxyd-Alkali), HERSCHEL; — reichlich in, auch sehr verdünntem Ammoniak (*s. Chlorsilberammoniak*); — in wässriger salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, daraus leicht durch Salzsäure, Salmiak oder Kochsalz, ⌈durch essigsaure Alkalien. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 81, 128). L.⌉ unvollkommen durch salpetersaures Silberoxyd, nicht durch Salpetersäure fällbar, WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 317). ⌈In Aetzkali bei Zusatz von arsenigsaurem Kali. — Aus der Lösung wird durch Einfach-Chlorplatin oder -Palladium metallisches Silber, gemengt mit Platin oder Palladium, als schwarzes Pulver gefällt. REYNOSO (*Compt. rend.* 31, 68). L.⌉ In andern Flüssigkeiten ist das Chlorsilber unlöslich. — Das schmelzende Chlorsilber vermag sehr wenig Chlorgas zu absorbiren, was sich beim Erkalten leicht wieder entwickelt. BERZELIUS. — Es absorbirt nicht die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure. H. ROSE.

Pulver zur kalten Versilberung von Kupfer und Messing: a. 1 Th. gefälltes Chlorsilber, 2 Alaun, 8 Kochsalz und 8 Weinstein. — b. 1 Th. Chlorsilber, 1 geschlämmte Kreide, etwas über 1 Kochsalz und 3 Pottasche. — c. 1 Th. Silber, durch Kupfer gefällt, 4 Kochsalz, 4 Salmiak und $^1/_4$ Aetzsublimat; Alles mit Wasser zu einem Teige gemacht. — Man reinigt die Oberfläche des zu versilbernden Metalls durch Kochen mit Wasser, Alaun und Weinstein, Glühen und

Poliren; oder durch Reiben mit Tripel; benetzt die Oberfläche mit Salzwasser, reibt eines dieser Pulver ein, wäscht und trocknet mit einem zarten wollenen Lappen.

C. *Wässriges salzsaures Chlorsilber* oder *saures salzsaures Silberoxyd.* — Das Chlorsilber löst sich ziemlich reichlich in concentrirter Salzsäure. Dieselbe Lösung entsteht beim Einwirken concentrirter Salzsäure auf metallisches Silber bei Luftzutritt (III, 617, 3). — Die Lösung liefert beim Verdunsten Oktaeder von Chlorsilber; sie wird durch Wasser fast vollständig unter milchiger Trübung gefällt. — Auch ziemlich verdünnte Salzsäure vermag etwas Chlorsilber zu lösen: die Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 15000 Th. Wasser trübt sich durch wenig Salzsäure und klärt sich wieder durch mehr, wird aber noch durch Hydrothion gefällt, selbst wenn 7500 Th. Salzsäure zugefügt wurden. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 133).

D. *Unterchlorigsaures Silberoxyd.* — In Wasser vertheiltes Silberoxyd, mit durchgeleitetem Chlorgas geschüttelt, bildet unter Wärmeentwicklung Chlorsilber, Silberhyperoxyd und eine Flüssigkeit von sehr bleichender Kraft, welche sich aber in einigen Augenblicken trübt, und unter Absatz von Chlorsilber in eine nicht mehr bleichende Lösung von chlorsaurem Silberoxyd verwandelt. Weiter hindurchgeleitetes Chlor fällt aus der bleichenden Flüssigkeit Chlorsilber, während [622] unterchlorige Säure nebst Chlorsäure gelöst bleibt. Zur bleichenden Flüssigkeit gefügtes Alkali fällt unter Sauerstoffgasentwicklung ein Gemenge von Chlorsilber und Silberhyperoxyd. — Aehnlich verhält sich das Chlor gegen wässriges chlorsaures, salpetersaures oder essigsaures Silberoxyd, bei welchen die Säure des Silbersalzes frei wird. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* 57, 241).

E. *Chlorigsaures Silberoxyd.* — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch ein chlorigsaures Alkali, welches einen kleinen Ueberschuss von Alkali hält, kocht den Niederschlag mit Wasser aus, filtrirt heifs, und kühlt zum Krystallisiren ab. Wäre bei der Fällung auch nur eine Spur chlorige Säure vorherrschend, so würde sie die Zersetzung in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd bewirken. $3(AgO,ClO^3) = AgCl + 2(AgO,ClO^5)$. — Gelbe Krystallschuppen. — Das getrocknete Salz verpufft schon beim Erwärmen auf 105°, oder beim Berühren mit concentrirter Salzsäure. Es liefert mit verdünnter Salzsäure 81,53 Proc. Chlorsilber. Es entzündet den Schwefel, mit welchem es mittelst eines Glasstabes gemengt wird. Wird nicht zersetzt beim Kochen unter Wasser. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 329).

	Krystallisirt.		MILLON.
AgO	116	66,13	65,66
ClO^3	59,4	33,87	
AgO,ClO^3	175,4	100,00	

F. *Chlorsaures Silberoxyd.* — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Silberoxyd Chlorgas, bis sich Sauerstoffgasblasen entwickeln, filtrirt vom Chlorsilber ab, und verdunstet zum Krystallisiren. CHENEVIX. Anfangs hält das Filtrat unterchlorigsaures Silberoxyd, s. oben. — 2. Man löst Silberoxyd in wässriger Chlorsäure, was unter Wärmeentwicklung erfolgt. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 124). — Weifse, undurchsichtige 4seitige Säulen mit schiefen Endflächen, vom Geschmack des salpetersauren Silberoxyds. VAUQUELIN. — Das Salz entwickelt bei geringer Erhitzung unter Aufbrausen Sauerstoffgas, und

wird zu Chlorsilber. CHENEVIX. Mit Schwefel gemengt, detonirt es bei dem geringsten Drucke aufs Heftigste, CHENEVIX; auf glühenden Kohlen verpufft es mit lebhaftem Lichte zu Chlorsilber, VAUQUELIN; Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure zersetzen es in Chlorsilber und sich entwickelndes Sauerstoffgas, CHENEVIX. Chlor schlägt aus der Lösung dieses Salzes unter Sauerstoffgasentwicklung Chlorsilber nieder, während Chlorsäure gelöst bleibt. — Das Salz ist in 10 bis 12 Th. kaltem, VAUQUELIN, in 8 bis 10 Th. kaltem, in 2 heifsem Wasser und wenig in Weingeist löslich. CHENEVIX.

G. *Ueberchlorsaures Silberoxyd.* — Die Lösung des Silberoxyds in der wässrigen Säure liefert beim Verdunsten in der Darre keine Krystalle, sondern ein weifses Pulver. Dieses schmilzt bei ziemlich starkem Erhitzen unter Bildung von nur wenig Chlorsilber, und erstarrt beim Erkalten krystallisch. [623] Etwas unter der Rothglühhitze zersetzt es sich plötzlich. Seine wässrige Lösung bräunt sich im Lichte; damit getränktes Papier, nach dem Trocknen nur auf 200° erhitzt, verpufft heftig. Es zerfliefst an der Luft und löst sich auch in starkem Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 307).

H. *Chlor-Iodsilber.* — (III, 612).

[I. Chlorbromsilber. — Kommt natürlich in Chili vor. Findet sich als wachsähnliche schneidbare Masse in einem rothen ochrigen quarzhaltigen Muttergestein theils in kleinen Trümmern, theils als Ueberzug. An der Oberfläche fast schwarz, im Innern von gelbgrüner Farbe durchscheinend und krystallisch. In die ochrige Masse sind kleine Würfel eingemengt. Spec. Gew. 5,53 YORKE. 0,702 DUFRENOY.

			YORKE.
2AgBr	372,8	46,42	46,8
3AgCl	430,2	53,58	53,2
2AgBr + 3AgCe	803,0	100,00	100,0 W.]

Silber und Fluor.

A. *Fluor-Silber.* — Man dampft die Lösung des reinen oder kohlensauren Silberoxyds in wässriger Flusssäure zur Trockne ab. Auf metallisches Silber wirkt die Flusssäure nicht ein. — Nicht krystallisirbar, wie Hornsilber schmelzend, GAY-LUSSAC u. THENARD; beim Erkalten zu einer grauschwarzen, glänzenden, klingenden, ein wenig dehnbaren Masse von blättrig-strahligem Bruche gestehend, UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 34). Entwickelt bei längerem Glühen an der Luft (durch deren Wasser) Flusssäure und Sauerstoffgas und überzieht sich mit Silber; liefert, durch Salzsäure zersetzt, 112,58 Procent Chlorsilber; zerfliefst an der Luft. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 11, 121; *Pogg.* 1, 35). — Die wässrige Lösung schmeckt stark metallisch, schwärzt die Haut, und wird durch Salzsäure und fixe Alkalien gefällt. GAY-LUSSAC u. THENARD.

Durch wiederholtes Abdampfen und Auflösen des wässrigen Fluorsilbers erhielt UNVERDORBEN eine nicht mehr in Wasser lösliche, sich in kleinen zarten Blättchen absetzende, im feuchten Zustande metallglänzende, goldfarbige, nach dem Trocknen gelbe, flimmernde Materie, die durch den Strich wieder die Farbe und den Glanz des Goldes erhielt. Basische Verbindung?

Silber und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaures Silberoxyd.* — a. *Basisch?* — Zuerst von Proust erhalten, der es als salpetersaures Silberoxydul betrachtete. Andrerseits von Hess für Stickoxyd-Silberoxyd erklärt. — 1. Wässriges salpetersaures Silberoxyd, mehrere Stunden lang mit Silberpulver gekocht, löst unter Stickoxydentwicklung Silber zu einer hellgelben Flüssigkeit auf, welche, bis zu einem spec. Gew. von mehr als 2,4 abgedampft und einige Tage abgekühlt, beim Ausgiefsen in ein anderes Gefäfs plötzlich zu einer Krystallmasse erstarrt. Beim Behandeln derselben mit Wasser bleibt das Salz als gelbes Pulver ungelöst. Auch fällt kaltes Wasser oder Weingeist aus der gelben Lösung dieses Pulver. Proust. — 2. Man fällt wässriges schwefelsaures Silberoxyd durch salpetrigsauren (oder nach Hess Stickoxyd-) Baryt, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. Man darf aus dem Barytsalz nicht zuvor durch Schwefelsäure den überschüssigen Baryt entfernen, sonst erhält man ein neutraleres Salz, welches nicht krystallisirt erhalten werden kann. Hess. — 3. Man fällt wässriges salpetersaures Silberoxyd durch salpetrigsauren Baryt. Peligot (*Ann. Chim. Phys.* 77, 68). — Gelbes Pulver, Proust, lange strohgelbe Nadeln, Hess, wasserfreie Krystalle, Peligot. [624] Schwärzt sich im Lichte. Hess. Schwärzt sich an der Luft, indem es in salpetersaures Silberoxyd und Metall zerfällt. Proust. — Zerfällt bei gelindem Erhitzen im Glasrohr in Metall und salpetrige (Untersalpeter-?) Säure. Entwickelt beim Erhitzen Untersalpetersäure, durch welche sich der Rückstand in salpetersaures Silberoxyd umwandelt [?]. Peligot. Wird unter Salzsäure unter schwacher Gasentwicklung oberflächlich in Chlorsilber verwandelt. Löst sich sehr sparsam und nur theilweise in Wasser, indem Flocken zurückbleiben. Löst sich leicht in Ammoniak. Hess (*Pogg.* 12, 261).

b. *Einfach.* — Man verfährt nach der (I, 811) angegebenen Weise. — Weifs, krystallisch. — Zersetzt sich mit den Chlormetallen der Alkalien bei Wasserzusatz in Chlorsilber und salpetrigsaures Alkali. Löst sich in 120 Th. kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, aus welchem es beim Erkalten anschiefst. Mitscherlich (*Lehrbuch*).

[Bildet Säulen von 59° mit schiefen Endflächen, löst sich in 300 Th. kaltem Wasser, ist in kochendem Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich. Fischer (*Pogg.* 74. 115). —

Nach Persoz (*Ann. Pharm.* 65. 117) entsteht salpetrigsaures Silberoxyd ähnlich wie die salpetrigsauren Alkalien beim Erhitzen des salpetersauren Salzes ($AgO,NO^5 = AgO,NO^3 + 2O$). Man kann auf diese Weise nicht alles salpetersaure Silberoxyd in salpetrigsaures Salz verwandeln. Denn das letztere bildet sich nur in Gegenwart eines salpetersauren Salzes, z. B. von salpetersaurem Silberoxyd oder -Kali. Am besten erhält man es, indem man gleiche Theile Salpeter und salpetersaures Silberoxyd zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse in heissem Wasser löst und erkalten lässt; das salpetrigsaure Silberoxyd erhält man auf diese Weise in langen feinen Nadeln von Fettglanz; in der Flüssigkeit sind sie farblos, an der Luft färben sie sich schwach meergrün. Sie enthalten 69,86 Proc. Silber, welches mit der Formel AgO,NO^3 nahe übereinstimmt, welche 70,13 Proc. W.]

Die durch Kochen der Silberlösung mit Silberpulver erhaltene gelbe Flüssigkeit scheint ein Gemisch von Salz a und b zu enthalten. Sie zeigt nach Proust folgende Verhältnisse: Für sich eingekocht, entwickelt sie etwas Stickoxydgas, kommt in Fluss, und gibt ein gelbes Sublimat. Wasser zieht nach dem Erkalten salpetersaures Silberoxyd aus der Masse, und lässt ein Gemeng von gelbem Pulver und Metall. — An der Luft oxydirt sich die gelbe Lösung, und setzt Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd ab; eben so beim Erhitzen mit Salpetersäure unter

Entfärbung und Entwicklung von Stickoxydgas. — Salzsäure fällt aus ihr weifses Chlorsilber. Ammoniak fällt schwarzes Silberpulver und behält Silberoxyd gelöst. Kali gibt einen braunen Niederschlag [von Silberoxydul], welcher sich an der Luft in Oxyd verwandelt, welcher aber, sogleich in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak wieder einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Kaltes Wasser fällt aus der gelben Flüssigkeit das gelbe Pulver a; tröpfelt man sie aber in kochendes Wasser, so geht der gelbe Niederschlag durch Roth in schwarzes metallisches Silber über, welches die Wandung versilbert. So lange der Niederschlag noch gelb oder roth ist, verschwindet er bei Zusatz von Salpetersäure, nachdem er schwarz geworden ist, nicht mehr. Auch Weingeist fällt das gelbe Pulver, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen salpetersaures Silberoxyd und Metall. Schwefelsaure Indigtinctur wird durch die gelbe Flüssigkeit unter Fällung von Silber entfärbt; Lackmustinctur gibt damit einen blauen, und Cochenilltinctur einen violetten Niederschlag. PROUST (*N. Gehl.* 1, 520).

Das wässrige salpetrigsaure Silberoxyd wird, wenn es frei von salpetersaurem Silberoxyd ist, bei abgehaltener Luft durch Zinn, Nickel, Wismuth und Antimon nicht reducirt; ist aber salpetersaures Silberoxyd beigemischt, so erfolgt die Reduction nicht blofs aus diesem, sondern auch aus dem salpetrigsauren. FISCHER (*Pogg.* 22, 496).

B. *Salpetersaures Silberoxyd.* — *Silbersalpeter*, unrichtig *Silbervitriol*; nach dem Schmelzen: *Höllenstein*, *Lapis infernalis.* — Das Silber löst sich in verdünnter reiner Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, ziemlich schnell unter Entwicklung von Salpetergas auf. Aus der farblosen Auflösung, *Silberauflösung*, schiefst das Salz beim Abdampfen und Abkühlen in wasserfreier Gestalt an.

Aus kupferhaltigem Silber erhält man ein reines Salz nach folgenden Weisen: 1. Man verwandelt dieses in reines Silber, nach einer der [625] (III, 589) angegebenen Arten, und löst dieses in Salpetersäure; oder man zersetzt das gefällte und gewaschene Chlorsilber nach GREGORY durch kochende concentrirte Kalilauge und löst das gewaschene Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure. — 2. Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure, dampft ab, und trennt das leicht krystallisirende salpetersaure Silberoxyd vom zerfliefslichen salpetersauren Kupferoxyd durch wiederholtes Krystallisiren und Abwaschen des Silbersalpeters mit wenig kaltem Wasser. Das Wasser nimmt neben dem Kupfersalz immer auch etwas Silbersalz auf. — Hält die Lösung überschüssige Säure, so schiefst das salpetersaure Silberoxyd vollständiger an, und es lässt sich nach GUIBOURT (*J. Chim. med.* 7, 536) auf einem Trichter mit starker Salpetersäure waschen, da es hierin fast unlöslich ist, während sich das salpetersaure Kupferoxyd leicht löst. Die Waschflüssigkeit dient zum Auflösen von frischem Silber. — Auch kann man die zur Trockne abgedampfte, aber nicht stärker erhitzte, Lösung mit 90procentigem Weingeist auskochen: der meiste Silbersalpeter bleibt ungelöst; der gelöste scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab, während das salpetersaure Kupferoxyd in der Mutterlauge bleibt. NÖLLE (*Ann. Pharm.* 2, 92). — 3. Man schlägt einen kleinen Theil der kupferhaltigen Silberlösung durch Kali nieder und digerirt den wohlausgewaschenen, aus Kupferoxydhydrat und Silberoxyd bestehenden Niederschlag mit dem gröfsern Theil der Lösung, welche, wenn sie keine überschüssige Säure hält, allmälig ihr Kupferoxyd absetzt und das Silberoxyd aus dem Niederschlage aufnimmt. — 4. Am besten: Man dampft die kupferhaltige Silberlösung zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand in einer gläsernen, Porcellan-, eisernen, silbernen oder Platin-Schale behutsam und gleichförmig bis zum Schmelzen, wo sich zuerst das salpetersaure Kupferoxyd unter Blasenwerfen zersetzt, bis die Masse, bei gleich starkem Feuer, ruhig fliefst, keinen grünlichen Schein mehr zeigt, und eine Probe davon, in Wasser gelöst, filtrirt und mit Ammoniak versetzt, sich nicht bläut. (Bei zu schwachem oder ungleichem Erhitzen bleibt salpetersaures Kupferoxyd unzersetzt; bei zu starkem wird auch das salpetersaure Silberoxyd zerstört und Silber abgeschieden, welches beim Auflösen des Kupferoxyds in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure zurückbleibt. Man löst die erkaltete Masse in Wasser, filtrirt vom Kupferoxyd ab, und lässt krystallisiren. BRANDENBURG (*Scher. Nord. Bl.* 1, 1; *Scher. Ann.* 2, 125);

TRAUTWEIN (*Repert.* 12, 153); MARTIUS (*Repert.* 9, 319). — Bei grofsem Kupfergehalt erhitze man den Rückstand blofs, bis das meiste Kupfersalz zersetzt ist, löse in Wasser, dampfe das Filtrat ab, und schmelze den Rückstand, bis zur völligen Zersetzung des übrigen Kupfersalzes.

Käuflicher Höllenstein kann mit Kupferoxyd, salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Kali, salpetersaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Bleioxyd verfälscht sein.

Wasserhelle Krystalle, dem 2- u. 2-gliedrigen System angehörend. *Fig.* 50; $u^1 : u = 129° 31'$; $p : a$ oder $a^1 = 116° 36'$; $a^1 : a^1 = 126° 48'$; $u^1 : a^1 = 148°$. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 162). Spec. Gew. 4,3554 KARSTEN. Schmilzt leicht ohne Gewichtsverlust, und gesteht beim Erkalten zu einer weifsen, fasrigen Masse. Röthet, in Wasser gelöst, nicht Lackmus; schmeckt bitter metallisch, wirkt ätzend giftig; zerfrisst organische Stoffe und schwärzt sie bei Einwirkung des Lichtes.

	Krystallisirt.		PROUST.	BERGMAN.
AgO	116	68,23	69,5	75,19
NO^5	54	31,77	30,5	24,81
AgO,NO^5	170	100,00	100,0	100,00

108 Th. Silber gaben mir 170,03 bis 170,23 Th. salpetersaures Silberoxyd.

[626] Das salpetersaure Silberoxyd schwärzt sich nicht am Lichte, aufser bei Gegenwart organischer Materie. Es zerfällt bei anfangender Glühhitze in Sauerstoffgas, Untersalpetersäure, Stickgas und Silber. — Verpufft auf glühenden Kohlen; entzündet sich, mit Kohle gemengt, unter dem Hammer ohne Verpuffung; verpufft schwach mit Schwefel unter dem warmem Hammer; verpufft sehr heftig, mit Phosphor geschlagen. Wird beim Schmelzen mit Zink, Zinn, Kadmium und Kupfer zersetzt, nicht oder sehr langsam durch die übrigen schweren Metalle, FISCHER. Nicht beim Schmelzen in eisernen Gefäfsen, wenn kein Wasser zugegen ist, BRANDENBURG. — Auch bei gewöhnlicher Temperatur [bei Luftzutritt] reducirt Kupfer aus dem trocknen Salze das Silber. CHEVALIER (*J. Chim. med.* 3, 131). — Das aus einem Gemenge von gleichen Theilen Operment und Eisenfeile erhaltene sublimirte Arsen, mit der 10fachen Menge Silbersalpeter zusammengerieben und auf Papier geschüttet, entzündet sich sogleich. MAUDER (*Taschenb.* 1780, 36). Die Krystalle des Salzes, in Papier gewickelt, verwandeln sich ohne Verlust der Gestalt allmälig in Blätter von dehnbarem Silber. FILIKER (*Ann. Chim. Phys.* 42, 335). — Beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit überschüssigem Iod erhält man Iodsilber, und freie Ueberiodsäure und Salpetersäure. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 324).

Das Salz ist in 1 Th. kaltem, in $\frac{1}{2}$ heifsem Wasser löslich. Diese Lösung zeigt die bei den Silberoxydsalzen angeführten Reactionen. — Das Verhalten derselben gegen Spiefsglanzschwefel s. bei *Silber und Antimon.* — Wegen der desoxydirenden Wirkung, welche Wasserdämpfe auf die Silberlösung zu äufsern schienen, vergl. PFAFF (*Schw.* 36, 68; 52, 314); A. VOGEL (*Gilb.* 72, 335). — Weingeist reducirt im Lichte aus der Lösung sehr langsam das Silber; Zucker rascher unter schwarzer, Stärkmehl unter brauner, Gummi unter rothbrauner Färbung. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 349). — Versuche über das Verhalten mehrerer organischer Körper gegen die Silberlösung im Dunkeln und im Lichte s. bei BRANDES u. REIMANN (*N. Tr.* 12, 1, 100). — Der Silbersalpeter löst sich nicht in concentrirter Salpetersäure, und wird durch diese aus der wässrigen Lösung gefällt. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 64, 127). — Er gibt mit Iodsilber eine krystallisirbare Verbindung. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 329). — Er löst sich in 4 Th. kochendem Weingeist. — Er ist mit einigen Cyanmetallen verbindbar.

Englische Tinte, zum Zeichnen der Leinwand. 1 Th. Höllenstein mit 1 Th. arabisch Gummi in 4 Th. Wasser gelöst, welches durch etwas Tusch gefärbt wurde. — Die zu zeichnende Stelle wird zuvor mit einer Lösung von 1 Th. kohlensaurem Natron und 1 arabisch Gummi in 4 Wasser getränkt, und nach dem Trocknen geglättet. Nach dem Zeichnen wird die Schrift mehrere Stunden lang dem Sonnenlichte dargeboten, bis zur völligen Schwärzung. — Die Zeichnung lässt sich wieder entfernen entweder durch wiederholte Behandlung mit Chlorwasser (oder Salpetersalzsäure) und Ammoniak, wobei jedoch das Leinen leidet, oder besser, nach Böttger durch Behandeln mit wässrigem Cyankalium.

C. *Salpetersaures Silberhyperoxyd.* — Das Hyperoxyd löst sich in Salpetersäure unter geringer Sauerstoffgasentwicklung mit brauner Farbe. Die Lösung entfärbt sich durch desoxydirende Mittel, und erzeugt mit Braunstein Uebermangansäure.

[627] D. *Silberoxyd-Ammoniak.* — a. *Festes.* — α. *Pulveriges.* — *Bertholleť's Knallsilber.* — 1. Man fällt aus der salpetersauren Lösung durch Kalkwasser das Silberoxyd, entzieht ihm die anhängende Feuchtigkeit durch Auftragen auf Fliefspapier, und übergiefst es in einem Glase mit reinem, sehr starken Ammoniak, wobei ein Geräusch erfolgt, wie beim Löschen des Kalkes mit Wasser. Nach 12 Stunden löst man das auf der Oberfläche gebildete Häutchen durch frisches Ammoniak auf, giefst die Flüssigkeit ab, und vertheilt das auf dem Boden des Gefäfses befindliche Knallsilber noch feucht und in kleinen Antheilen auf Stücke Fliefspapier. Berthollet (*Crell Ann.* 1788, 2, 390). — 2. Man kocht das aus der salpetersauren Lösung durch ein fixes Alkali niedergeschlagene Silberoxyd vorsichtig mit einem Gemisch von wässrigem Kali und Ammoniak. Das Kali entzieht alle etwa absorbirte Kohlensäure, und hindert die Auflösung im überschüssigen Ammoniak. Faraday (*Quart. J. of Sc.* 4, 268; auch *Ann. Chim. Phys.* 9, 107; Ausz. *Pogg.* 12, 252). — 3. Man löst frisch gefälltes Chlorsilber in concentrirtem Ammoniak, fügt zu der Lösung nach und nach Stücke von durch Weingeist gereinigtem (II, 12) Kalihydrat, so lange dieses noch Aufbrausen der Flüssigkeit veranlasst, verdünnt die schwarz getrübte Flüssigkeit mit Wasser, bringt sie aufs Filter, durch welches sie farblos oder gelb abläuft, wäscht das schwarze Pulver auf dem Filter, und vertheilt es in noch feuchtem Zustande in kleine Mengen. L. A. C. (*J. Pharm.* 13, 615).

Schwarzes Pulver, welches durch geringe Veranlassungen, wie Berührung, Stofs, Reiben, Erwärmen oder Elektricität, sich augenblicklich unter heftiger, die Gefäfse zerschmetternder Verpuffung zersetzt, wie es scheint, in metallisches Silber, in Wasser und in frei werdendes Stickgas. Im feuchten Zustande verpufft es viel schwieriger. — Die Affinität des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff im Silberoxyd ist viel gröfser, als die des Wasserstoffs zum Stickstoff und des Sauerstoffs zum Silber; geringe Veranlassungen bewirken, dass sich die gröfsere Affinität geltend macht; Wasser und Stickstoff nehmen dann durch das bei der Wasserbildung erzeugte Feuer einen sehr hohen Grad der Elasticität an. Doch könnte das Knallsilber auch Stickstoffsilber sein.

β. *Krystallisches.* — Schiefst aus der von Berthollets Knallsilber abgegossenen Flüssigkeit, und aus jeder andern Auflösung des Silberoxyds (und nach Proust auch des Chlorsilbers) in wässrigem Ammoniak beim Aussetzen an die Luft und besonders beim Erwärmen an. — Schwarze, fast metallglänzende, undurchsichtige Krystalle, welche bei der geringsten Berührung, schon beim Schütteln der Flüs-

sigkeit, in welcher sie sich bilden, mit grofser Heftigkeit detoniren. HIGGINS. Diese Krystalle sind mit HIGGINS (*Minutes of a Soc. for philos. Experim.* 344; auch KLAPROTH u. WOLFF *Suppl. z. chem. Wörterb.* 2, 584) als das reine Knallsilber zu betrachten, während die pulverige Substanz ein Gemenge desselben mit metallischem Silber (und FARADAY's Silberoxydul?) sein möchte.

[628] b. *Flüssiges.* — Von FARADAY als Silberoxydul-Ammoniak angesehen, sofern sich beim Auflösen des Oxyds in Ammoniak wahrscheinlich Wasser und Salpetersäure erzeuge. Stickgasentwicklung bemerkte er nicht. — Durch Auflösen des Silberoxyds in überschüssigem wässrigen Ammoniak. Hierbei bleibt nach GAY-LUSSAC immer ein Theil, der sich wie Knallsilber verhält, unaufgelöst; nach FARADAY dagegen ist die Auflösung vollständig; nach FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 357) löst sich frisch gefälltes Oxyd völlig, getrocknetes theilweise. — Die farblose Auflösung setzt an der Luft die Krystalle β ab, BERTHOLLET, HIGGINS, GAY-LUSSAC, oder nach FARADAY eine graue, sehr glänzende Haut von Oxydul, welche das Licht in dünnen Lagen mit lebhafter gelber Farbe durchfallen lässt, und sich erneuet, so oft man sie wegnimmt. Kocht man diese Auflösung einige Zeit, so färbt sie sich stark, entwickelt Stickgas, setzt Knallsilber ab und entfärbt sich; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich wieder, entwickelt Stickgas und setzt nicht Knallsilber, sondern reines Oxydul ab, welches, mit Ammoniak behandelt, kein Knallsilber liefert. Das flüssige Silberoxyd-Ammoniak erzeugt, 1/4 Jahr in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, eine dicke Lage metallischen Silbers, kein Knallsilber, und enthält jetzt viel Sauerstoffgas im comprimirten Zustande. Es gibt mit Kali, Aether oder Weingeist weifse Niederschläge, die ihre Farbe bald verändern, und nach dem Trocknen sowohl durch Erwärmen, als durch Reiben verpuffen; auch die Galläpfeltinctur fällt das flüssige Silberoxyd-Ammoniak reichlich. FARADAY. Aus phosphor-, salz- oder chrom-sauren Alkalien fällt die Lösung, wenn sie nicht zu viel Ammoniak hält, alle Säure, in Verbindung mit dem Silberoxyd. Blei und Kupfer reduciren daraus das Silber, Zinn und Eisen nicht. FISCHER.

⌈E. *Phosphorstickstoffsaures Silberoxyd.* — Man versetzt das durch Zersetzung der weingeistigen Lösung von Phosphorstickstoff mit Ammoniak erhaltene neutrale Ammoniaksalz mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt das gefällte Chlorsilber ab und erhitzt zum Kochen. Oder man zersetzt das Eisenoxydsalz (III, 229) in der Kälte mit Kali, neutralisirt die Flüssigkeit mit Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. — Weifser Niederschlag, der getrocknet ein graues Pulver darstellt. GLADSTONE.

			GLADSTONE.	
3AgO	348	68,16	67,15	68,39
2P	62,8	12,50	13,79	
N	14	2,73	2,17	
5H	5	0,98	0,36	
10 O	80	15,63		
$3Ag,P^2NO^5 + 5 Aq$	509,8			

L.⌋

F. *Unterschwefligsaures Silberoxyd-Ammoniak.* — a. $2(NH^3, S^2O^2) + AgO,S^2O^2$? — Fällt nieder, wenn man die Auflösung des Chlorsilbers in wässrigem unterschwefligsauren Ammoniak mit Weingeist vermischt, als ein weifses, zwischen Papier auszupressendes und im luftleeren Raume zu trocknendes Salz. Aus der übrigen Flüssigkeit

schiefst noch ein Theil desselben beim Abdampfen in 6seitigen Säulen an. Es schmeckt rein und durchdringend süfs, so dass es eine 32000fache Menge Wassers noch deutlich süfs macht. — 100 Th. Salz liefern beim Erhitzen 40,62 Schwefelsilber. Leicht in Wasser löslich. HERSCHEL.

b. $NH^3,S^2O^2 + AgO,S^2O^2$? — Fügt man zum wässrigen unterschwefligsauren Ammoniak mehr Chlorsilber, als es aufzulösen vermag, so entsteht ein weifses, fast gar nicht in Wasser lösliches Krystallpulver, welches nach dem Auspressen im Vacuum getrocknet wird. Es schwärzt sich sowohl beim Aufbewahren in verschlossenen Flaschen, als beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure und Bildung von Schwefelsilber. Es löst sich in wässrigem Ammoniak zu einer äufserst süfsen Flüssigkeit, und wird daraus, auch [629] bei grofser Verdünnung, durch Säuren unverändert gefällt. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 1,398).

G. *Schwefligsaures Silberoxyd-Ammoniak.* — Man löst reines oder schwefligsaures Silberoxyd in wässrigem schwefligsauren Ammoniak. Die Lösung verwandelt sich am Sonnenlichte, unter Bildung einer Haut von Silber, in schwefelsaures Ammoniak. FOURCROY.

H. *Unterschwefelsaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — Wässriges unterschwefelsaures Silberoxyd, mit Ammoniak übersättigt, liefert bald kleine Krystalle. HEEREN (*Pogg.* 7, 192). Die Lösung des unterschwefelsauren Silberoxyds in warmem Ammoniak gibt beim Erkalten kleine, glänzende, rhombische Säulen, deren 4 Seitenkanten abgestumpft sind. Sie färben sich im Lichte grau; sie geben beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, sublimirtes schwefligsaures Ammoniak, und zuletzt etwas freie Schwefelsäure, und lassen schwefelsaures Silberoxyd. In Wasser lösen sie sich ohne Zersetzung. RAMMELSBERG (*Pogg.* 58, 298).

Krystallisirt.			RAMMELSBERG.
$2NH^3$	34	14,72	15,65
AgO	116	50,21	49,90
S^2O^5	72	31,18	
HO	9	3,89	
$NH^3, AgO+NH^4O, S^2O^5$	231	100,00	

I. *Schwefelsaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — Die gesättigte Lösung des schwefelsauren Silberoxyds in warmem concentrirten Ammoniak liefert beim Erkalten wasserhelle Krystalle des 4gliedrigen Systems. *Fig.* 31. p : e = 127° bis 127° 13'; q : r = 135°. Die Krystalle sind im Dunkeln luftbeständig; im Lichte schwärzen sie sich. Sie lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak, und schiefsen daraus beim Verdunsten unverändert an. Aus ihrer wässrigen Lösung fällt Kali BERTHOLLETS Knallsilber. C. G. u. E. MITSHERLICH (*Pogg.* 9, 414; 12, 141). Aus der wässrigen, mit Ammoniak übersättigten Lösung wird das Silber durch Zink, Kadmium, Blei, Kupfer, Antimon und Arsen reducirt, nicht durch Zinn, Wismuth, Eisen und Quecksilber. FISCHER.

Krystallisirt.			C. G. MITSCHERLICH.
$2NH^3$	34	17,90	19,40
AgO	116	61,05	60,65
SO^3	40	21,05	21,60
$NH^3, AgO+NH^3SO^3$	190	100,00	101,65

K. *Schwefelsaures Silberoxyd mit Ammoniak.* — Trocknes schwefelsaures Silberoxyd verschluckt sehr langsam und unter kaum

merklicher Wärmeentwicklung 11,82 Proc. Ammoniakgas. Die Verbindung entwickelt beim Erhitzen Ammoniak nebst etwas schwefligsaurem Ammoniak. Sie löst sich völlig in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 20, 153).

[630]

			H. ROSE.
NH^3	17	9,83	10,57
AgO	116	67,05	89,43
SO^3	40	23,12	
NH^3+AgO, SO^3	173	100,00	100,00

L. *Selensaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — $NH^3, AgO+NH^3, SeO^3$. — Wird wie das entsprechende schwefelsaure Salz bereitet, und ist mit diesem isomorph. *Fig.* 31, Winkel von p : e = 127° 16′. Die Krystalle sind ebenfalls wasserhell; sie verlieren an der Luft allmälig Ammoniak. Sie lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak, und schiefsen bei deren Verdunsten unverändert an; aus der wässrigen Lösung fällt Kali Knallsilber. E. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 141).

M. *Iodsilber-Ammoniak.* — Nicht geschmolzenes Iodsilber absorbirt unter Wärmeentwicklung 3,6 Proc. Ammoniakgas, und bildet eine weifse Verbindung, welche an der Luft das Ammoniak verliert, und wieder gelb wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 170).

			RAMMELSBERG.
NH^3	17	3,51	3,47
2AgJ	468	96,49	96,53
NH^3,2AgJ	485	100,00	100,00

N. *Bromsilber-Ammoniak.* — Das trockene Bromsilber absorbirt kein Ammoniakgas. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 248). Es löst sich in concentrirtem Ammoniak. Die in der Hitze gesättigte Lösung setzt beim Erkalten ein blassgelbes Pulver ab; die Lösung trübt sich mit Wasser unter langsamer Abscheidung von weifsem Bromsilber; Hydrothion fällt aus ihr Schwefelsilber; mit Barytwasser zur Trockne eingekocht, gibt sie einen Rückstand, aus welchem Weingeist Brombaryum aufnimmt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 77, 417). — Die ammoniakalische Lösung setzt nach einiger Zeit weifse glänzende Krystalle ab, welche beim Erhitzen in Ammoniakgas und Bromsilber zerfallen. LIEBIG (*Schw.* 48, 108). Die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden flimmernden Blättchen sind reines Bromsilber, frei von Ammoniak. RAMMELSBERG.

O. *Bromsaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — Wässriges Ammoniak, in der Wärme mit bromsaurem Silberoxyd gesättigt, gibt bei freiwilligem Verdunsten farblose Säulen. Dieselben zersetzen sich an der Luft, auch in verschlossenen Gefäfsen, unter Feuchtwerden und gelblicher Färbung und Bildung von Stickgas, Wasser und Bromsilber. Beim Erhitzen zersetzen sie sich plötzlich unter Zischen und Herumschleudern, gelbes Bromsilber lassend. Auch durch Wasser werden sie zersetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 94).

[631]

			RAMMELSBERG.
$2NH^3$	34	12,67	
Ag	108	40,24	41,70
O	8	2,98	
Br	78,4	29,21	27,04
5O	40	14,90	
$NH^3, AgO+NH^3, BrO^5$	268,4	100,00	

P. *Chlorsilber-Ammoniak.* — a. 100 Gran Chlorsilber absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur 130 Würfelzoll engl. Ammoniakgas. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* 24, 412). — Geschmolzenes Chlorsilber nimmt wenig Ammoniakgas auf; ungeschmolzenes verschluckt langsam, ohne Wärmeentwicklung, unter sehr geringer Volumvermehrung 17,31 bis 17,91 Proc. Ammoniak. H. ROSE (*Pogg.* 20, 157). — Das verschluckte Ammoniak entwickelt sich schon wieder bei 37,7°. FARADAY. — Erhitzt man die graue Verbindung in einem zugeschmolzenen Rohr, um tropfbares Ammoniak zu erhalten, so schmilzt sie zwischen 88 und 95°, bläht sich auf, fängt bei 99° an zu kochen und wird allmälig trocken und weifs. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 180).

			H. ROSE.	
$3NH^3$	51	15,1	14,76 bis	15,19
$2AgCl$	286,8	84,9	85,24	84,81
$3NH^3, 2AgCl$	337,8	100,0	100,00	100,00

b. Lässt man die Lösung des Chlorsilbers in concentrirtem Ammoniak in einem nicht genau verschlossenen Gefäfse stehen, so schiefst daraus Chlorsilber-Ammoniak in wasserhellen, oft 1/4 Zoll langen, rhomboedrischen Krystallen an. Dieselben schwärzen sich am Lichte, auch unter der Flüssigkeit befindlich; an der Luft und im Wasser werden sie unter Verlust allen Ammoniaks zu undurchsichtigem, zerreiblichen Chlorsilber. FARADAY. — Nach KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 290) erhält man weifse, undurchsichtige rhombische Tafeln, welche an der Luft sogleich ihr Ammoniak verlieren.

Die Lösung des Chlorsilbers in verdünntem Ammoniak setzt beim Verdunsten nicht Chlorsilberammoniak ab, sondern reines krystallisirtes Chlorsilber. FARADAY. Die Lösung setzt beim Erwärmen Knallsilber ab. PROUST. — Schwefligsaures Ammoniak fällt aus ihr beim Kochen alles Silber in feinster Vertheilung. BERTHIER. — Leitet man durch die Lösung so lange Chlorgas, bis alles Ammoniak zersetzt ist, wobei sich Verpuffungen von Chlorstickstoff zeigen, so gibt die Flüssigkeit einen grauen Niederschlag, der nach völliger Zersetzung des Ammoniaks violett wird, aber gleich dem weifsen Chlorsilber 75 Proc. Silber hält und völlig in Ammoniak löslich ist, und daraus durch Salpetersäure weifs gefällt wird. CAVALIER (*J. Pharm.* 16, 552). Der Niederschlag ist anfangs dunkelgrau, dann hellgrau und bei längerem Durchleiten des Chlors fast weifs. DULK (*J. pr. Chem.* 3, 237). — Zink und Kupfer reduciren aus der Lösung das Silber schnell als grauschwarzes moosartiges Pulver; Blei langsam, aber vollständig; Kadmium und Antimon langsam und unvollständig, und Zinn, Eisen, Wismuth und Quecksilber sind ohne Wirkung. FISCHER.

Q. *Chlorsilber-Salmiak* oder *Chlorsilber-Ammonium.* — BECQUEREL erhielt auf galvanischem Wege Oktaeder und Tetraeder dieser [632] Verbindung (I, 363). Chlorsilber und, bei Luftzutritt, auch Silber lösen sich in concentrirter Salmiaklösung. Bei abgehaltener Luft bleibt das Silber in Salmiaklösung blank und löst sich nur einer Spur nach; bei Luftzutritt schwärzt es sich und löst sich bis auf einen grauen Staub von Chlorsilber. Beim Kochen von Silber mit Salmiaklösung und beim Hinwegleiten von Salmiakdampf über beinahe glühendes Silber wird Ammoniak [und Wasserstoffgas?] entwickelt. — Die in der Hitze mit Chlorsilber gesättigte Salmiaklösung gibt beim Erkalten undurchsichtige Nadeln von Chlorsilber; die kalt gesättigte setzt bei Wasserzusatz das meiste Chlorsilber ab. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 197). — Auch kohlensaures und phosphorsaures Silberoxyd lösen sich in heifser Salmiaklösung. BRETT.

R. *Ueberchlorsaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — Die Lösung

des überchlorsauren Silberoxyds in wässrigem Ammoniak liefert eine krystallische Verbindung. MITSCHERLICH.

S. *Salpetrigsaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — Scheidet sich aus der Lösung des salpetrigsauren Silberoxyds in warmem concentrirten Ammoniak beim Erkalten in grofsen Krystallen ab. E. MITSCHERLICH (*Lehrb.*).

T. *Salpetersaures Silberoxyd mit Ammoniak.* — Trocknes salpetersaures Silberoxyd absorbirt das Ammoniakgas rasch unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung, und verwandelt sich durch Aufnahme von 29,55 Proc. Ammoniak in eine weifse zusammenhängende Masse. Dieselbe entwickelt bei stärkerem Erhitzen ihr Ammoniak. Sie löst sich vollständig in Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 20, 153).

			H. ROSE.
$3NH^3$	51	23,08	22,81
AgO, NO^5	170	76,92	77,19
$3NH^3, AgO, NO^5$	221	100,00	100,00

U. *Salpetersaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — Schiefst leicht aus, mit Ammoniak übersättigtem, salpetersauren Silberoxyd an. Die Krystalle schwärzen sich im Lichte und lösen sich leicht im Wasser. C. G. MITSCHERLICH. (*Pogg.* 9, 413). — Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Stickgas und Ammoniakgas, scheiden Silber ab, die Wandungen versilbernd, während salpetersaures Ammoniak bleibt. $3(AgNH^2+NH^3, HO, NO^5) = 3Ag + 2NH^3 + N + 3(NH^3, HO, NO^5)$. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 288). Der erste Tropfen Ammoniak, welchen man zu der neutralen salpetersauren Silberlösung fügt, macht sie, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, stark alkalisch, ohne dass sie den Geruch nach Ammoniak erhält. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung, zur Trockne abgedampft, verliert blofs das überschüssige Ammoniak und lässt Krystalle des Doppelsalzes, dessen Lösung alkalisch reagirt. Man erhält dieselbe Verbindung [wohl freies salpetersaures Silberoxyd haltend?] beim Auflösen von Silberoxyd in salpetersaurem Ammoniak. WETZLAR (*Schw.* 53, 103). — Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt Einfach-Schwefelphosphor [633] einen schwarzgrauen Körper, gröfstentheils aus Schwefelsilber bestehend. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 140). — Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Arsen reduciren aus ihr das Silber am schnellsten, weil ihre Oxyde in Ammoniak löslich sind; langsamer wirken Quecksilber und Antimon; ohne Wirkung sind Wismuth und Eisen. FISCHER.

			C. G. MITSCHERLICH.	KANE.
$2NH^3$	34	16,67	18,0	
AgO	116	56,86	55,0	56,35
NO^5	54	26,47	26,4	
$NH^3, AgO+NH^3, NO^5$	204	100,00	99,4	

Nach KANE zu betrachten als $Ag, NH^2 + NH^3, HO, NO^5$.

Da das Ammoniak mit sämmtlichen Silbersalzen auflösliche Verbindungen eingeht, so gibt es wahrscheinlich noch mehrere Doppelsalze, aus Silberoxyd-Ammoniak und einem andern Ammoniaksalze zusammengesetzt; vielleicht jedoch bestehen oft diese 2 Salze neben einander, ohne eine gemeinschaftliche Verbindung einzugehen. Auch lässt die Lösung des kleesauren Silberoxyds in Ammoniak nach WETZLAR beim Verdunsten ammoniakfreies kleesaures Silberoxyd.

Silber und Kalium.

A. *Silber-Kalium.* — Kalium wirkt rasch auf erhitztes Silber; Wasser zieht Kali aus der Verbindung und lässt das Silber zurück, H. Davy. — Durch Glühen des Silbers mit Weinstein erhielt Serullas kein Silberkalium.

B. *Silberoxyd-Kali.* — Kalihydrat, 10 Minuten lang im Silbertiegel geschmolzen, färbt sich gelblich; und setzt, nach dem Abkühlen in Wasser gelöst, ein schwarzes Gemenge von Silber und Silberoxyd ab; die Lösung hält kein Silber. Chodnew *J. pr. Chem.* (28, 222).

C. *Kohlensaures Silberoxyd-Kali.* — Kohlensaures Silberoxyd (auch Chlorsilber, nur sparsamer) löst sich ein wenig in kaltem wässrigen kohlensauren Kali. Die Lösung gibt beim Erwärmen einen Niederschlag, durch organische Materie des Filters geschwärzt. Wittstein (*Repert.* 81, 145).

D. *Schwefel-Silberkalium.* — Von Becquerel auf galvanischem Wege (I, 364) in schönen Säulen erhalten.

E. *Unterschwefligsaures Silberoxyd-Kali.* — Sättigt man wässriges unterschwefligsaures Natron mit Chlorsilber, und fügt hierzu concentrirtes ätzendes, kohlensaures, schwefelsaures oder salpetersaures Kali, so fällt dieses Salz in mit kaltem Wasser zu waschenden, dann zu trocknenden, kleinen, perlglänzenden Schuppen nieder, die sehr süfs schmecken, vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Schwärzung schmelzen, und Silber, mit Salzmasse umgeben, liefern, und welche wenig in Wasser löslich sind. Herschel.

F. *Schwefligsaures Silberoxyd-Kali.* — Das schwefligsaure Silberoxyd ist in wässrigem schwefligsauren Kali löslich.

[634] G. *Schwefelsaures Silberoxyd-Kali.* — Schwefelsaures Kali, mit schwefelsaurem Silberoxyd zusammengeschmolzen, erstarrt zu einer Krystallmasse. H. Rose (*Pogg.* 52, 463).

H. *Iod-Silberkalium.* — Das Iodsilber löst sich leicht in kaltem, noch leichter in heifsem wässrigen Iodkalium. Wasser und Weingeist schlagen es daraus nieder. — a. *Halbsaures.* — Die concentrirte Iodkalium-Lösung, in der Hitze nur theilweise durch Iodsilber gesättigt, gesteht beim Erkalten zu einer weifsen Krystallmasse, beim Erwärmen wieder flüssig werdend. Die ausgepressten und getrockneten Krystalle haben die unter a angegebene Zusammensetzung.

b. *Einfachsaures.* — Krystallisirt aus der völlig mit Iodsilber gesättigten sehr concentrirten Iodkalium-Lösung beim Erkalten in weifsen Nadeln. Diese sind unter b, α analysirt. Ihre Lösung in heifsem Weingeist liefert beim Erkalten weifse Nadeln, die beim Trocknen gelb und im Lichte blau werden. Sie sind unter b, β analysirt. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 34, 377). — Sättigt man Kalilauge mit Iod, dampft ab, und schmelzt im Silbertiegel, so löst sich viel Silber auf; die Lösung der Masse in wenig Wasser setzt bei gröfserer Verdünnung Iodsilber ab. Anthon (*Repert.* 43, 174).

			Boullay. a.				Boullay. b, α	Boullay. b, β.
2KJ	330,4	58,54	61,17	KJ	165,2	41,38	41,74	40,8
AgJ	234	41,46	38,83	AgJ	234	58,62	58,26	59,2
2KJ, AgJ	564,4	100,00	100,00	KJ, AgJ	399,2	100,00	100,00	100,0

I. *Chlor-Silberkalium.* — Von Becquerel auf galvanischem Wege (I, 363) in Oktaedern und Tedraetern erhalten. Das Chlorsilber zeigt gegen Chlorkalium ein ähnliches Verhalten, wie gegen Chlornatrium. Wetzlar.

[K. *Salpetrigsaures Silberoxyd-Kali.* — Man setzt salpetrigsaures Kali in Ueberschuss zu salpetersaurer Silberlösung und lässt über Vitriolöl verdunsten. — Rhombische Säulen von ungefähr 50° mit verschiedenen Modificationen. Gelblich, luftbeständig, zerfällt in mässiger Hitze in salpetrigsaures Kali und salpetrigsaures Silberoxyd. Nach stärkerem Erhitzen mit Wasser behandelt, gibt es metallisches Silber. Fischer (*Pogg.* 74, 115). W.]

Silber und Natrium.

A. In der äufsern Löthrohrflamme löst Borax Silberoxyd, so wie Silber, auf, und wird beim Erkalten, je nach der Menge, opalisirend oder milchweifs; in der innern Flamme wird er durch Reduction des Silbers grau. Berzelius.

B. Mit Phosphorsalz gibt sowohl das Silberoxyd, als das Metall, in der äufseren Flamme ein gelbliches, bei gröfserem Silbergehalt opalisirendes, bei durchfallendem Tageslichte gelbliches, bei durchfallendem Kerzenlichte röthliches Glas. In der innern Flamme wird es durch Reduction grau. Berzelius.

[C. *Metaphosphorsaures Silberoxyd-Natron.* — Man vermischt salpetersaure Silberlösung mit überschüssigem dimetaphosphorsaurem Natron und lässt die Lösung 2 bis 3 Tage ruhig stehen. Es bilden sich schöne durchsichtige Krystalle. Sie enthalten das metaphosphorsaure Silberoxyd und Proc. metaphosphorsaures Natron, entsprechend der Formel $NaO,PO^5 + AgPO^5$. [(??) Fleitmann u. Henneberg schreiben den Natrongehalt nur einer *Einmischung* von NaO,PO^5 zu. L.] Fleitmann und Henneberg (*Ann. Pharm.* 65, 310. W.]

D. *Unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron.* — a. $2(NaO, S^2O^2) + AgO, S^2O^2$. — 1. Man verdunstet gelinde die Lösung des Chlorsilbers in wässrigem unterschwefligsauren Natron zum Krystallisiren. Den Krystallen ist viel Schwefelsilber beigemengt. Herschel (*Edinb. Phil. J.* 1, 398). — 2. Man sättigt concentrirtes unterschwefligsaures Natron mit Chlorsilber, welchem freie Säure anhängen darf, so lange, bis [635] durch Absatz eines weifsen Pulvers Trübung erfolgt, filtrirt, fällt durch Weingeist, wäscht den blättrigen Niederschlag mit Weingeist, bis das Ablaufende kein Chlor mehr enthält, und trocknet ihn möglichst schnell, ohne alle Erhitzung im Vacuum. Lenz. — 3. Man fügt zu wässrigem unterschwefligsauren Natron, unter beständigem Umrühren, tropfenweifse ganz neutrale salpetersaure Silberlösung, bis ein bleibender Niederschlag (des Salzes b) zu entstehen beginnt, filtrirt, fällt durch Weingeist und verfährt, wie bei (2). Lenz (*Ann. Pharm.* 40, 94).

Seidenglänzende büschelförmig vereinigte Blättchen von sehr süfsem Geschmack. Herschel. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhält man grofse Blätter; fällt man das Salz aus der wässrigen Lösung durch Weingeist, erhitzt bis zur Wiederauflösung und lässt erkalten, so erhält man faserige Nadeln von derselben Natur. Lenz.

Das Salz ist luft- und licht-beständig. Bei 100° wird es allmälig dunkler, durch Bildung von Schwefelsilber. Auch die wässrige Lösung

setzt bei langem Kochen Schwefelsilber ab, und wird sauer. Salzsäure wirkt auf die wässrige Lösung in der Kälte langsam, und gibt einen schwarzen Niederschlag, aus welchem Ammoniak Chlorsilber zieht, LENZ. — Das Salz löst sich leicht in Wasser, HERSCHEL; es löst sich leicht in Ammoniak, und auch etwas in Weingeist, besonders in warmem oder wässrigem. LENZ.

	Krystallisirt.		LENZ.
2NaO	62,4	18,33	18,44
AgO	116	34,08	33,50
$3S^2O^2$	144	42,30	43,01
2HO	18	5,29	5,05
	340,4	100,00	100,00

b. $NaO, S^2O^2 + AgO, S^2O^2$. — 1. Die obige Lösung des Chlorsilbers in unterschwefligsaurem Natron, nach der Abscheidung von a erkältet, liefert kleine harte, stark glänzende, platte 6seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft; von süfsem Geschmack, beim Erhitzen unter Schmelzung sich schwärzend und Schwefelsilber liefernd, wenig in Wasser löslich. HERSCHEL. — 2. Man fügt zu wässrigem unterschwefligsauren Natron so lange neutrale salpetersaure Silberlösung, als sich ein Niederschlag bildet; der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallisch, bräunt sich etwas beim Waschen, und erscheint nach dem Trocknen als ein schmutzig weifses Krystallpulver. Er schwärzt sich beim Kochen mit Wasser; auch schwärzt er sich an der Luft, und löst sich dann nicht mehr völlig in unterschwefligsaurem Natron, in welchem er sich in unzersetztem Zustande völlig zu Salz a löst, so wie er auch in Ammoniak leicht löslich ist, aber schwierig in Wasser. LENZ.

[636]

	Krystallisirt.		LENZ.
NaO	31,2	12,37	12,29
AgO	116	46,00	45,68
$2S^2O^2$	96	38,06	38,20
HO	9	3,57	3,83
	252,2	100,00	100,00

E. *Schwefligsaures Silberoxyd-Natron.* — Wie die Kaliverbindung.

F. *Chlor-Silbernatrium.* — 1. Schmelzendes Kochsalz löst Chlorsilber auf; das Gemisch erstarrt bei dunkler Glühhitze zu einem durchsichtigen, schwach gefärbten Glase, von salzigem, nicht metallischem Geschmack, sich im Lichte violett färbend, durch Wasser zersetzbar. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 261). — 2. Durch Sättigung einer kochenden concentrirten Kochsalzlösung mit gefälltem Chlorsilber erhält man eine Lösung von Chlor-Silbernatrium im wässrigen Chlornatrium, aus welcher beim Erkalten das Chlor-Silbernatrium, mit etwas freiem Chlornatrium gemengt, anschiefst. — Eine verdünntere Kochsalzlösung nimmt zwar beim Kochen ebenfalls Chlorsilber auf, lässt es aber beim Erkalten als solches fallen, da das überschüssige Wasser zersetzend auf das Chlorsalz wirkt. — Würfel, von denen des Kochsalzes nicht zu unterscheiden, sich nicht im Lichte schwärzend. — Zerfällt unter Wasser in Chlorsilber und in verdünnte Kochsalzlösung; bildet mit fast gesättigter Kochsalzlösung eine Lösung, aus welcher Wasser Chlorsilber fällt, welche aber weder durch Eisenvitriol, noch durch Kali niedergeschlagen wird. WETZLAR

(*Schw.* 51, 371; 53, 97). — 3. BECQUEREL erhielt die Verbindung auf galvanischem Wege in Oktaedern und Tetraedern (I, 363).

[G. *Salpetrigsaures Silberoxyd-Natron.* — Wie das Kali-Doppelsalz. FISCHER. W.]

Silber und Baryum.

A. *Silber-Baryum.* — a. CLARKE (*Gilb.* 62. 373) erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Silber und Baryt eine grauweiſse, sehr glänzende, harte und sehr dehnbare Legirung, die an der Luft nach einiger Zeit zu einem Pulver zerfiel. — b. LAMPADIUS (*Schw.* 15, 146) bereitete durch Weiſsglühen von 4 Th. Silber mit 4 Baryt und 1 Kohlenpulver ein Metall, welches an der Luft zu Baryt und zu Silberoxyd [?] zerfiel.

B. *Chlor-Silberbaryum.* — Auf galvanischem Wege (I, 354) in Oktaedern und Tedraetern erhalten. BECQUEREL.

[C. *Salpetrigsaures-Silberoxyd-Baryt.* — Wie das Kali-Doppelsalz. FISCHER. W.]

Silber und Strontium.

Unterschwefligsaures Silberoxyd-Strontian. — Chlorsilber mit wässrigem unterschwefligsauren Strontian übergossen, verwandelt sich in ein weiſses Pulver, sehr wenig in überschüssigem unterschwefligsauren Strontian löslich, aber leicht in Ammoniak, zu einer äuſserst süſsen Flüssigkeit. HERSCHEL.

[637] Silber und Calcium.

A. *Unterschwefligsaurer Silberoxyd-Kalk.* — a. Wässriges unterschwefligsaures Natron, mit Chlorsilber gesättigt, gibt beim Schütteln mit viel Weingeist einen weiſsen Niederschlag, welcher mit Weingeist gewaschen wird, bis alles Chlornatrium entzogen ist, dann ausgepresst und im Vacuum getrocknet. — Weiſs, sehr süſs, durch gelindes Erhitzen zersetzbar; leicht in Wasser löslich, bis auf einen Rückstand, von der Zersetzung während des Trocknens herrührend. HERSCHEL.

b. Fügt man zu der mit Chlorsilber gesättigten Lösung des unterschwefligsauren Natrons noch mehr Chlorsilber, so verwandelt sich dieses sogleich in ein weiſses voluminoses Krystallmehl. Aus dem Waschwasser scheiden sich bei geringem Abdampfen stark geschobene Tafeln des Salzes aus. — Das Salz zersetzt sich ein wenig beim Aufbewahren. Es löst sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Ammoniak, zu einer sehr süſsen Flüssigkeit. HERSCHEL.

B. *Chlor-Silbercalcium.* — Das Chlorsilber löst sich in concentrirter Chlorcalcium-Lösung. WETZLAR.

Silber und Silicium.

A. *Silicium-Silber.* — Das Silber gibt mit Silicium vor dem Löthrohre ein geschmeidiges Gemisch, welches beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220).

B. *Kohlenstoff-Silicium-Silber.* — Silber, mit Kieselerde und

Kienrufs dem Essenfeuer ausgesetzt, nimmt etwas Silicium und Kohlenstoff auf. STROMEYER.

C. *Fluor-Silicium-Silber*. — AgF,SiF^2. — Die bis zur Syrupdicke abgedampfte Lösung des Silberoxyds in Kieselflusssäure gibt körnige, an der Luft zerfliefsende Krystalle. Ammoniak fällt hieraus ein hellgelbes *basisches Salz*, welches durch überschüssiges Ammoniak in *kieselsaures Silberoxyd* verwandelt wird. BERZELIUS.

D. Das Silberoxyd ertheilt den Glasflüssen eine gelbe Farbe.

Silber und Tantal.

Tantalsaures Silberoxyd. — Weifser, nicht löslicher Niederschlag.

Silber und Scheel.

A. *Silber-Scheel.* — Blassbraunes, etwas schwammiges und etwas streckbares Gemisch. DE LUYART.

B. *Scheelsaures Silberoxyd.* — *Zweifach.* — Aus salpetersaurer Silberlösung fällen zweifach scheelsaure Alkalien [638] ein wasserfreies weifses Pulver. Dasselbe wird bei schwachem Erhitzen braun, bei stärkerem graubraun, und bei starkem Rothglühen zu einer zusammengebackenen metallglänzenden Masse. In ungeglühtem Zustande löst es sich nicht in Wasser, fast gar nicht in Phosphorsäure und Essigsäure, leichter in Ammoniak und Kali, und, mit bräunlicher Farbe, in Kleesäure. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 347).

			ANTHON.
AgO	116	32,58	31
$2WO^3$	240	67,42	69
$AgO,2WO^3$	356	100,00	100

C. *Dreifach-Schwefelscheelsilber.* — AgS,WS^3. — Dunkelbrauner Niederschlag, der bald schwarz wird, und bei der Destillation Schwefel entwickelt, und einen bleigrauen Rückstand lässt. BERZELIUS.

Silber und Molybdän.

A. *Silber-Molybdän.* — 1 Th. Silber bildet mit 2 Molybdän ein graues, körniges, sprödes Gemisch.

B. *Molybdänsaures Silberoxyd.* — a. *Einfach.* — Molybdänsaures Kali bildet mit salpetersaurem Silberoxyd einen grünweifsen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag. RICHTER. — Molybdänsäure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, flockigen Niederschlag. SCHEELE. — Der Niederschlag löst sich wenig in Salpetersäure. H. ROSE (*Pogg.* 40, 400). [Einfach-molybdänsaures Kali gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich weissen flockigen Niederschlag, der am Lichte dunkel wird. In Masse wenig löslich, löst sich leicht in Salpetersäure haltendem Wasser. SVANBERG u. STRUVE. (*Ann. Pharm.* 68, 299.)

			SVANBERG u. STRUVE bei 100° getrocknet.
AgO	116	62,34	61,33
MoO^3	72	37,66	38,67
AgO, MoO^3	188	100,00	100,00

b. *Saures.* — Dreifach-molybdänsaures Kali gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag von etwas veränderlicher Zusammensetzung, die am besten mit der Formel $Ag,3MoO^3 + AgO,2MoO^3$ übereinstimmt.

				Svanberg u. Struve.
	2AgO,	232	39,19	39,75 bis 41,14
	5MoO³	360	60,81	
$AgO,3MoO^3 + AgO,2MoO^3$		592	100,00	

W.]

C. *Dreifach-Schwefelmolybdänsilber.* — AgS,MoS^3. — Schwarzer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen durch den Strich bleigrau und glänzend wird. Berzelius (*Pogg.* 7, 277).

D. *Vierfach-Schwefelmolybdänsilber.* — AgS,MoS^4. — Tief dunkelbrauner, nach dem Sammeln schwarzer Niederschlag. Berzelius (*Pogg.* 7, 288).

Silber und Vanad.

Vanadsaures Silberoxyd. — a. *Einfach.* — Neutrales salpetersaures Silberoxyd, durch einfach-vanadsaures Ammoniak zersetzt, liefert einen weifsen oder blassgelben Niederschlag. Mengt man die Silberlösung mit gepulvertem vanadsauren Ammoniak, so ist der Niederschlag anfangs gelb, wird aber beim Umrühren nach einiger Zeit weifs, beim Erwärmen, oder 24stündigen Hinstellen des Gemisches wieder gelb, doch blasser, als anfangs. Fällt man die Silberlösung durch das gelöste Ammoniaksalz, so erhält man einen sehr gelatinosen gelben Niederschlag. — Das Salz wird durch Salzsäure nicht vollständig zersetzt; auch wenn man salzsaures Gas über das glühende Salz leitet, bleibt dem Chlorsilber Vanadsäure beigemischt. Es löst sich in Salpetersäure und in verdünntem Ammoniak, und wird aus letzterer Lösung durch concentrirtes Ammoniak wieder mit gelber Farbe gefällt. Berzelius.

[639] b. *Zweifach.* — Morgenroth, schmilzt vor dem Glühen und krystallisirt dann beim Erkalten. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure und sehr verdünntem Ammoniak. Letztere Lösung ist blassgelb, und lässt bei freiwilligem Verdunsten Krystalle eines ammoniakalischen Doppelsalzes. Berzelius.

Silber und Chrom.

Chromsaures Silberoxyd. — a. *Einfach.* — Silberoxyd entzieht dem wässrigen einfach-chromsauren Kali Chromsäure, so dass die Flüssigkeit alkalisch wird; aber auch ein grofser Ueberschuss des Oxyds entzieht nicht alle Säure, aufser, wenn es in Ammoniak gelöst ist. Fischer (*Kastn. Arch.* 9, 351). — 1. Bleibt beim Auskochen des zweifach-sauren Salzes mit Wasser als eine dunkelgrüne krystallische Masse, welche bei durchfallendem Lichte grün erscheint, aber ein rothes Pulver gibt. Warington. — 2. Die Lösung des zweifach-sauren Salzes in wässrigem Ammoniak bedeckt sich bei freiwilligem Verdunsten mit einer dunkelgrünen, metallglänzenden Rinde des einfach-sauren Salzes, welche das Licht mit rother Farbe durchfallen lässt und ein rothes Pulver gibt. Warington (*Phil. Mag. J.* 11, 489; auch *Ann. Pharm.* 27, 12; auch *J. pr. Chem.* 12, 338). Man erhält hierbei Schuppen, Blättchen oder feine Nadeln (auch Hayes erhielt Nadeln), von brauner, gelbbrauner und graugrüner Farbe, bei durchfal-

lendem Lichte dunkelroth, durch Salzsäure, Kochsalz oder Salmiak sogleich in Chlorsilber zersetzbar, nicht in Wasser, aber in Säuren, Ammoniak und chromsaurem Kali löslich. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 355).

			WARINGTON (1).
AgO	116	69,05	68,57
CrO^3	52	30,95	30,76
AgO,CrO^3	168	100,00	99,33

Wahrscheinlich gehört hierher auch der aus der neutralen salpetersauren Silberlösung durch einfach-chromsaures Kali erhaltene Niederschlag, wiewohl er keine grüne Färbung zeigt. — Dieser Niederschlag ist tief purpurroth, fein krystallisch und verdunkelt sich im Lichte. Er schmilzt in der äufsern Löthrohrflamme zu einer metallglänzenden Kugel, deren Pulver aber noch purpurn ist; in der innern Flamme wird er zu Chromoxyd und Silber reducirt. VAUQUELIN. Unter Wasser wirken mehrere Metalle nach längerer Zeit reducirend auf das chromsaure Silberoxyd. Kadmium scheidet daraus reines Silber ab; Zink schwarzbraunes dendritisches, mit Chrom [?] gemengtes Silber; Zinn, Blei und Eisen braunes schwammiges Pulver, aufser Silber wohl chromsaures Oxyd haltend, und Arsen ein durch Chromoxyd mehr grün gefärbtes Pulver; Kupfer und Quecksilber wirken sehr schwach, Antimon und Wismuth gar nicht. Im Falle der Zersetzung färbt sich das Wasser durch Chromsäure gelb. FISCHER (*Pogg.* 8, 488). — Das einfach-chromsaure Silberoxyd wird durch Salzsäure, salzsaure Salze und schwefelsaure Salze zersetzt. HAYES. Es löst [640] sich nicht in Wasser, aber in Säuren, Alkalien und chromsauren Alkalien. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 355).

b. *Zweifach.* — 1. Eine Silberplatte, in die wässrige Lösung von 3 Th. zweifach- (oder einfach-) chromsaurem Kali und 3 bis 4 Vitriolöl getaucht, bedeckt sich mit scharlachrothen Krystallen. Man entfernt wiederholt den krystallischen Ueberzug, welcher die Wirkung aufhalten würde; das Silber oxydirt sich auf Kosten eines Theils der Chromsäure, welche als Chromoxyd (zum Theil Chromalaun bildend) die Flüssigkeit erst braun, dann grün färbt. WARINGTON. — Durch die Sonnenwärme des Sommers wird die Bildung der Krystalle äufserst beschleunigt. ZELLER (*Repert.* 71, 250). — Schon HELMSAUER (*Repert.* 38, 105) erhielt auf diese Weise aus einem wässrigen Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure mit Silber Krystalle, hielt sie aber für schwefel- und chrom-saures Silberoxyd. — 2. Man fällt salpetersaure Silberlösung durch zweifach-chromsaures Kali. WARINGTON wendet saure Silberlösung an, und erhält einen purpurrothen krystallischen Niederschlag; ZELLER kocht das Gemisch einige Zeit, filtrirt heifs, und erhält so Krystalle. — Schon früher bemerkte VAUQUELIN, dass der aus einer sauren Silberlösung mit einfach-chromsaurem Kali erhaltene Niederschlag besonders schön roth ist; dasselbe nahm MOSER an dem mit Silberlösung und zweifach-chromsaurem Kali erhaltenen wahr. — Aus einem Gemisch von [saurer?] salpetersaurer Silberlösung und chromsaurem Kali, von dem gefällten chromsauren Silberoxyd abfiltrirt, erhielt TESCHEMACHER bei längerem Stehen der Flüssigkeit deutliche, unten zu beschreibende Krystalle. — 3. Ein Gemisch von salpetersaurer Silberlösung und Chromsäure liefert rubinrothe Krystalle. MOSER. — 4. Die Lösung des einfach-sauren Salzes in Salpetersäure gibt beim Abdampfen rothe Krystalle. VAUQUELIN. — 5. Auch erhält man beim Verdunsten der Lösung des Salzes in warmem Wasser rhombische Tafeln, welche bei auffallendem Lichte dunkelbraun, bei durchfallendem kermesinroth sind, WARINGTON; bei auffallendem Lichte stahlgrau, bei durchfallendem rubinroth. MOSER. — 6. Das durch Auskochen des Salzes mit Wasser erhaltene Filtrat setzt beim Erkalten das Salz in rothen Glimmerblättchen ab. WARINGTON.

Das Salz krystallisirt in Blättchen und Säulen des 1- u. 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 121. y : u = 69° 55'; y : v = 123°; u : v = 101° 5'. Sie sind stark metallglänzend, und bei durchfallendem Lichte dunkelroth, wie Rothgiltigerz. TESCHEMACHER (*Phil. Mag. Ann.* 1, 345; auch *Schw.* 50, 254). Nach (1) scharlachrothe rhombische Blättchen, oft mit 2 abgestumpften Ecken, WARINGTON; rubinrothe durchsichtige Säulen, HELMSAUER; nach (2), beim Mischen in der Hitze und Erkälten des Filtrats: glänzende karminrothe glimmerartige Blättchen, ZELLER; nach (2) bei kaltem Mischen: karminrothes Krystallpulver, VAUQUELIN, welches sich unter dem Mikroskop aus rhombischen Blättchen bestehend zeigt, MOSER.

Krystallisirt (1).			WARINGTON.
AgO	116	52,73	52,95
$2CrO^3$	104	47,27	46,80
$AgO,2CrO^3$	220	100,00	99,75

Das Salz liefert vor dem Löthrohr eine dunkel smaragdgrüne Perle, TESCHEMACHER; lässt bei heftigem Glühen Chromoxyd und Silber, HELMSAUER. — Es löst sich wenig, mit lebhaft gelber Farbe in Wasser zu einer lackmusröthenden Flüssigkeit, die beim Verdunsten Krystalle liefert. Beim [641] Kochen mit Wasser zerfällt es in dunkelgrünes einfach-chromsaures Silberoxyd und in eine übersaure Lösung, die beim Erkalten wieder Krystalle von zweifach-chromsaurem Silberoxyd liefert. Es löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak. WARINGTON.

B. *Chromsaures und Silberoxyd-Ammoniak.* — $NH^3,AgO + NH^3,CrO^3$. — Man löst chromsaures Silberoxyd in warmem concentrirten Ammoniak und lässt zum Krystallisiren erkalten. Gelbe, durchsichtige Krystalle, mit denen des schwefelsauren und selensauren Doppelsalzes isomorph. *Fig.* 31. p : e = 127° 47'. — Verliert an der Luft noch schneller Ammoniak, als das selensaure Doppelsalz, und färbt sich dadurch roth. Kali fällt aus seiner wässrigen Lösung Knallsilber. E. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 141). — Aus der Lösung des chromsauren Silberoxyds in Ammoniak fällt Zink metallisches Silber und Chrom; Kadmium blofs Silber; Kupfer fällt schnell ein graues Pulver, wohl Gemenge von Silber und Chromoxyd; Blei fällt zuerst blofs Silber, dann ein schwarzes dendritisches Pulver. Hierbei löst sich keine Spur des fällenden Metalls im Ammoniak, wenn dieses nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Zinn, Eisen und Quecksilber sind ohne Wirkung. FISCHER (*Kastn. Arch.* 8, 488).

Silber und Uran.

Uranoxyd-Silberoxyd. — 1. Aus einem wässrigen Gemisch von salpetersaurem Uranoxyd und überschüssigem salpetersauren Silberoxyd fällt, nicht im Ueberschusse zugefügtes, Ammoniak eine gelbrothe Verbindung, welche sich nach dem Trocknen im Vacuum ohne Veränderung und nur unter Verlust von einer Spur Wasser auf 180° erhitzen lässt, und deren Gehalt an Silberoxyd zwischen 24,65 und 27,89 Proc. wechselt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 59, 10). — 2. Essigsaures Uranoxyd-Silberoxyd setzt beim Kochen mit Wasser rothes Uranoxyd-Silberoxyd ab. Dieses wird beim Glühen hellbraun, und zerfällt mit Salzsäure in Chlorsilber und salzsaures Uranoxyd. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 221).

Silber und Mangan.

Uebermangansaures Silberoxyd. — Die warme Lösung des übermangansauren Kali's, mit salpetersaurer Silberlösung gemischt, liefert

beim Erkalten grofse wasserfreie Krystalle des 2- und 1-gliedrigen Systems. *Fig.* 88. $u^1 : u = 112° 7'$; $i : u = 92° 12'$. Sie lösen sich in 109 Th. kaltem Wasser, in viel weniger heifsem, und lassen sich bei gelindem Abdampfen wieder erhalten, während beim Kochen der Lösung eine Zersetzung eintritt. Mitscherlich (*Pogg.* 25, 301).

Silber und Arsen.

A. *Arsen-Silber.* — Nach Gehlen nehmen 100 Th. pulveriges Silber, mit gleichviel Arsen erhitzt, ohne Feuerentwicklung, [642] ungefähr 16 des letzteren auf, eine zusammengesinterte, stahlgraue, spröde und feinkörnige Masse bildend. — Nach Bergman nimmt im Flusse befindliches Silber $^1/_{14}$ Arsen auf; und wird dadurch gelb und spröde. Silber und Chlorsilber wirken in der Hitze nicht auf arsenige Säure. Gehlen.

B. *Arsenigsaures Silberoxyd.* — Arsenigsaures Kali oder Ammoniak fällt aus der salpetersauren Silberlösung ein gelbes Pulver. Freie arsenige Säure bewirkt nur eine weifse Trübung, und erst bei vorsichtigem Zusatz eines Alkali's den gelben Niederschlag. — Das gelbe Pulver bräunt sich im Lichte. — Nach dem Trocknen in gelinder Wärme ist es noch gelb; hierauf stärker erhitzt, schwärzt es sich unter Entwicklung von noch etwas Wasser und von arseniger Säure (nach Marcet entsteht ein dunkelbraunes basisches Salz); glüht man es in einer Glasröhre bis zu deren Erweichen, so sublimirt sich noch mehr arsenige Säure, und der Rückstand ist ein Gemenge von arsenfreiem Silber und von arsensaurem Silberoxyd. Simon (*Pogg.* 40, 419). — Auf der Kohle vor dem Löthrohr liefert das Salz ein Silberkorn. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren, namentlich in Salpetersäure, und, im frischen Zustande, auch in Ammoniak. Marcet (*Ann. Phil.* 3, 236; auch *Schw.* 13, 110). — ⌈Löst sich leicht in Aetzkali. Reynoso (*Compt. rend.* 31, 68). L.⌉ — Es löst sich leichter in Essigsäure, als das phosphorsaure Silberoxyd. H. Rose. — Es löst sich unvollständig, unter Hinterlassung eines schmutziggelben Rückstandes, in kohlensaurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak; unter Salmiaklösung wird es zu Chlorsilber. Wittstein (*Repert.* 51, 41). — Das arsenigsaure Silberoxyd lässt sich durch wiederholtes Einkochen mit Salpetersäure nicht in arsensaures Silberoxyd verwandeln. Laugier u. Pelletier (*J. Pharm.* 11, 487).

⌈Filhol goss arsensaures Kali in eine ammoniakalische Silberlösung und erhielt ein Salz von der Formel $3AgO,AsO^3$ von zeisiggrüner Farbe, die an der Luft grün wird. Lässt sich schwer ganz wasserfrei erhalten, zwischen 140° und 150° wird es plötzlich schwarz, verliert dabei aber nur 0,2 Proc. Wasser, in stärkerer Hitze schmilzt es und entwickelt arsenige Säure. Filhol (*Ann. Pharm.* 68, 311). W.⌉

C. *Arsensaures Silberoxyd.* — a. *Drittel.* — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch Arsensäure, oder durch einfach-, halb- oder drittel-arsensaures Ammoniak, Kali oder Natron. — Arsensäure und einfach-arsensaures Kali fällen das Silberoxyd unvollständig, weil die freiwerdende Salpetersäure einen Theil des Salzes gelöst behält. Scheele. Bei Anwendung eines halb-arsensauren Alkali's wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer, Mitscherlich; bei Anwendung des drittel-sauren Salzes bleibt sie neutral, Graham. — Der Niederschlag reifst etwas salpetersaures Silberoxyd mit sich nieder, welches sich durch Waschen nicht ganz entfernen lässt; hält jedoch die Flüssigkeit salpetersaures Ammoniak, so mischt sich dem Niederschlage kein salpetersaures Silberoxyd bei, und hierauf mit reiner Silberlösung zusammengebracht, nimmt er auch nichts davon auf; also vermag das arsen-

saure Silberoxyd blofs im Augenblicke der Fällung Silbersalpeter zu binden. GRAHAM. — Dunkel braunrother Niederschlag. — Schmilzt, in einer Retorte bis zu ihrem Erweichen geglüht, ohne Zersetzung, zu einer braunen, an den Kanten durchscheinenden Masse; wird bei noch heftigerem Glühen im verschlossenen Tiegel zu metallischem Silber. SCHEELE. Gibt auf der Kohle vor dem Löthrohr arsenhaltiges Silber. SIMON. — Wird durch Salzsäure in Chlorsilber verwandelt. Löst sich nicht in Wasser, aber in wässrigem Ammoniak. [643] SCHEELE (*Opusc.* 2, 52). — Löst sich leicht in kohlensaurem Ammoniak, aber selbst beim Erwärmen nicht in schwefel-, salpeter- oder bernstein-saurem Ammoniak. WITTSTEIN. Löst sich sehr wenig in salpetersaurem Ammoniak, leichter in Essigsäure. GRAHAM.

			SMITHSON.
$3AgO$	348	75,16	76,69
AsO^5	115	24,84	23,31
$3AgO,AsO^5$	463	100,00	100,00

b. *Saures.* — Wässrige Arsensäure wirkt nicht auf das Silber; schmelzende bildet mit ihm unter Sublimation von arseniger Säure ein fast durchsichtiges, farbloses Glas, aus welchem Wasser Arsensäure nebst wenig Silberoxyd aufnimmt, das braunrothe Salz a zurücklassend. SCHEELE.

D. *Dreifach-Schwefelarsensilber.* — a. *Zwölftel-saures.* — $12AgS,AsS^3$. — Fällt beim Vermischen einer Lösung des Chlorsilbers in Ammoniak mit einer überschüssigen Lösung des Operments in wässrigem Kali mit dunkelgelber Farbe nieder. Bei Ueberschuss der Chlorsilberlösung scheidet sich blofs Schwefelsilber ab. BERZELIUS.

b. *Drittel-saures.* — $3AgS,AsS^3$. — Findet sich als *lichtes Rothgiltigerz.* — 3 At. Schwefelsilber schmelzen mit 1 At. Dreifach-Schwefelarsen unter Feuerentwicklung zu einer durchscheinenden, cochenillrothen Masse zusammen. Dieselbe entwickelt, in einem Strom von Wasserstoffgas geschmolzen, zuerst Schwefelarsen, dann Arsen; erstarrt hierauf und verliert die letzten Antheile des Arsens nur schwierig. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 27, 159).

Lichtes Rothgiltigerz, *Arsensilberblende.* — X-System 3 u. 3-gliedrig. Grundform, stumpfes Rhomboeder *Fig.* 141; $r^3 : r^5 = 107° 36'$; *Fig.* 135, 145, 148, 158 u. a. Gestalten. Wenig härter als Steinsalz. Spec. Gew. 5,53 bis 5,59. Halbdurchsichtig; demantglänzend; cochenill- oder kermesin-roth, von morgenrothem Strich. Schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr, den Geruch nach Arsen und schwefliger Säure verbreitend, zu einem schwarzen, spröden Metallkorn, welches schwierig für sich, leicht mit kohlensaurem Natron, ein reines Silberkorn liefert. Kalilauge schwärzt das Pulver durch Ausziehen des Schwefelarsens. Erwärmte Salpetersäure schwärzt das Pulver, und löst es unter Rücklassung von Schwefel und arseniger Säure.

	Lichtes Rothgiltigerz.		H. ROSE (von Joachimsthal).
$3Ag$	324	65,45	64,67
Sb	.	.	0,69
As	75	15,15	15,09
6S	96	19,40	19,51
$3AgS, AsS^3$	495	100,00	99,96

Ueber den, mit dem lichten Rothgiltigerz verwandten *Xanthokon* s. BREITHAUPT u. PLATTNER (*J. pr. Chem.* 20, 67).

c. *Halb-saures.* — $2AgS,AsS^3$. — Durch Erhitzen von d. Schwarze metallische Masse von hellbraunem Pulver, welche sich durch Erhitzen bei abgehaltener Luft nicht verändert. BERZELIUS.

d. *Einfach-saures.* — AgS, AsS^3. — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothionnatron gibt mit salpetersaurem [644] Silberoxyd einen hellbraunen, bald schwarz werdenden Niederschlag, der, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, Operment entwickelt, dann schmilzt, und unter Verlust von noch mehr Operment zu c wird. Berzelius (*Pogg.* 7, 150).

E. *Fünffach-Schwefelarsensilber.* — 3AgS, AsS^5 und 2AgS,AsS^5. — Sowohl das drittel-, als das halb-saure Fünffach-Schwefelarsennatrium färbt die Silberlösung zuerst dunkelbraun und fällt dann eine schwarze Masse, die ein braunes Pulver gibt, und die beim Erhitzen an der Luft durch Verbrennen des Schwefelarsens zu Schwefelsilber wird, bei abgehaltener Luft in der Rothglühhitze, ohne Schwefel oder Schwefelarsen zu entwickeln, schmilzt, und beim Erkalten zu einem grauen, metallglänzenden, etwas ductilen Kuchen erstarrt. Berzelius (*Pogg.* 7, 29).

Silber und Antimon.

A. *Antimon-Silber.* — Findet sich natürlich. — 1. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhält man ein silberweifses sprödes Gemisch von geringerm spec. Gew., als die Rechnung als das mittlere angibt. Es verliert beim Glühen an der Luft das Antimon, welches sich oxydirt und verflüchtigt. Doch bleibt nach v. Bonsdorff 0,1 Proc. desselben hartnäckig beim Silber zurück, und ertheilt ihm ein mattes, graulliches Ansehen; es lässt sich durch die Cupellation mit Blei entfernen. — 2. Fällt man salpetersaure Silberlösung durch Antimon, so bilden sich gegen das Ende breite, spröde, glänzende Blätter von Antimonsilber; dasselbe schmilzt nicht bei starkem Glühen, weil die sich bildende antimonige Säure zwischen den Silbertheilchen gelagert bleibt, und ihre Vereinigung hindert, bis sie durch anhaltendes Blasen verflüchtigt ist. Fischer (*Pogg.* 10, 606; *Kastn. Arch.* 13, 224).

Natürliches Antimonsilber. — X-System 3 u. 3gliedrig. 6seitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten; Skalenoeder (*Fig.* 147), denen des Kalkspaths ähnlich. Breithaupt (*Pogg.* 7, 527; *Schw.* 52, 169). Spec. Gew. 9,4 bis 9,8. Härter als Kalkspath. Silberweifs. Schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr leicht, unter Verbreitung von Antimonrauch, welcher die Kohle beschlägt, zu einem grauen, spröden Metallkorn, welches bei längerem Blasen weifser wird, und beim Erkalten unter Aufglühen zu einem krystallischen Korne erstarrt, und welches bei noch längerem Blasen zu reinem Silber wird. Gibt, in einer Röhre erhitzt, ein Sublimat von Antimonoxyd, und umgibt sich mit gelbem, verglasten Antimonoxyd. Berzelius. — Zerfällt mit Salpetersäure in salpetersaure Silberlösung und ungelöstes salpetersaures Antimonoxyd.

		Antimonsilber.		Klaproth.					Klaproth.
	At.			a.	b.	At.			
Ag	4	432	77,01	76	77	6	648	83,4	84
Sb	1	129	22,99	24	23	1	129	16,6	16
Ag^4Sb		561	100,00	100	100	Ag^6Sb	777	100,0	100

a ist grobkörniges Antimonsilber von Wolfach; b blättrigkörniges von Andreasberg. — c feinkörniges von Wolfach.

B. *Antimonsaures Silberoxyd.* — Weifser, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. Berzelius.

[645] C. *Dreifach-Schwefelantimonsilber.* — a. *Polybasit.* — 9AgS, SbS^3. Ein Theil des Silbers durch Kupfer, ein Theil des Antimons durch Arsen vertreten. — Regelmäfsig 6seitige Säule, gerade abgestumpft. Spec. Gew. des

von Durango = 6,214. Bruch uneben, ohne Blätterdurchgänge. Härter als Steinsalz. Stark glänzend; eisenschwarz, von gleichem Pulver. H. Rose (*Pogg.* 15, 573; 28, 156). Verknistert etwas vor dem Löthrohr, schmilzt sehr leicht und gibt schweflige Säure und Antimonbeschlag, zum Theil auch Arsenrauch, besonders mit kohlensaurem Natron; färbt die Flüsse nach Art des Kupfers.

	At.			H. Rose. a.	At.			H. Rose. b.	At.			H. Rose. c.
Zn								0,59				
Fe				0,06				0,33				0,29
Cu	30	990	9,63	9,93	4	128	3,75	3,04	6	192	4,12	4,11
Ag	60	6480	63,03	64,29	23	2484	72,78	72,43	30	3240	69,50	69,99
Sb	4	516	5,02	5,09	.	.	.	0,25	3	387	8,30	8,39
As	5	375	3,65	3,74	3	225	6,59	6,23	1	75	1,61	1,17
S	120	1920	18,67	17,04	36	576	16,88	16,83	48	768	16,47	16,35
		10281	100,00	100,15		3413	100,00	99,70		4662	100,00	100,30

a ist Polybasit von Durango in Mexico $= 9[(\frac{1}{3}Cu, \frac{2}{3}Ag)S] + (\frac{4}{9}Sb, \frac{5}{9}As)S^3$. — b. Von Schemnitz $= 9[(\frac{4}{27}Cu, \frac{23}{27}Ag)S] + AsS^3$. — c. Von Freiberg $= 9[(\frac{1}{6}Cu, \frac{5}{6}Ag)S] + (\frac{3}{4}Sb, \frac{1}{4}As)S^3$. Die vorstehenden Berechnungen zeigen, dass die Annahme zulässig ist, nach welcher sich im Polybasit AgS und CuS, und nicht, wie H. Rose vorzieht, AgS und Cu^2S vertreten. — Ueber spec. Gew. und Silbergehalt verschiedener Arten von Polybasit s. Weissenbach (*J. techn. Chem.* 10, 208).

b. *Sprödglaserz* oder *Schwarzgiltigerz*. — 6AgS, SbS^3. — X-System 2- u. 2-gliedrig *Fig.* 70; $u^1 : u = 115° 39'$; wenig spaltbar nach u und t. Von der Härte des Steinsalzes; milde. Spec. Gew. 6,275 H. Rose. — Dunkelbleigrau bis eisenschwarz, von schwarzem Pulver. — Gibt beim Erhitzen in einer offnen Röhre sublimirtes Antimonoxyd; zum Theil auch arsenige Säure. Gibt auf der Kohle unter leichter Schmelzung einen weissen Beschlag, und zuweilen Arsengeruch, und lässt bei der Behandlung mit der äussern Flamme ein Silberkorn. Löst sich leicht in warmer Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und salpetersaurem Antimonoxyd. Theilt, sich schwärzend, kochender Kalilauge Schwefelantimon mit, daraus durch Säuren mit pomeranzengelber Farbe fällbar. v. Kobell.

	Sprödglaserz,	von Schemnitz.	H. Rose.
Cu			0,64
6Ag	648	70,36	68,54
Sb	129	14,01	14,68
9S	144	15,63	16,42
	921	100,00	100,28

Ueber den Silbergehalt verschiedener Arten von Sprödglaserz s. Weissenbach (*J. techn. Chem.* 10, 209).

c. *Dunkles Rothgiltigerz* oder *Antimonsilberblende*. — 3AgS, SbS^3. — Mit dem lichten Rothgiltigerz isomorph und auch in den meisten übrigen Eigenschaften übereinkommend. $r^3 : r^5$ (*Fig.* 141) = 108° 20'. Spec. Gew. 5,7 bis 5,9. Durchscheinend; braunroth bis dunkelbleigrau, von cochenillrothem Pulver. — Verknistert etwas vor dem Löthrohr auf der Kohle, schmilzt mit Geruch nach schwefliger Säure und unter Verbreitung von Antimonrauch, und lässt bei längerem Blasen mit der äussern Flamme ein reines Silberkorn. Berzelius. Liefert in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, Hydrothiongas, und lässt 81,48 Proc. Antimonsilber. v. Bonsdorff (*Schw.* 34, 225). Sein Pulver schwärzt sich in warmer Salpetersäure und lässt zuletzt Schwefel mit salpetersaurem Antimonoxyd; an kochende Kalilauge tritt es unter Schwärzung Schwefelantimon ab.

[646] Ein *künstliches Rothgiltigerz*, ebenfalls von rothem Pulver, wird erhalten beim Glühen von Fünffachschwefelantimonsilber in einer Retorte. Rammelsberg.

Dunkles Rothgiltigerz.			BONSDORFF. Andreasberg.	WÖHLER. Mexico.	BÖTTCHER. Mexico.	RAMMELSBERG. Künstlich.
3Ag	324	59,02	58,95	60,2	57,45	57,94
Sb	129	23,49	22,85	21,8	24,59	23,04
6S	96	17,49	16,61	18,0	17,76	19,02
Bergart.			0,30			
	549	100,00	98,71	100,0	99,80	100,00

Ueber den Silbergehalt verschiedener Arten von lichtem und dunkelm Rothgiltigerz s. WEISSENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 210).

d. *Miargyrit.* — AgS, SbS^3. — X-System 2- und 1-gliedrig. Spec. Gew. 5,3; weich und milde; undurchsichtig; dunkelbleigrau bis eisenschwarz, von dunkel kirschrothem Pulver. — Schmilzt leicht beim Erhitzen, und gibt in einer offenen Röhre schweflige Säure und sublimirtes Antimonoxyd; liefert auf der Kohle mit kohlensaurem Natron zuletzt ein Silberkorn.

		Miargyrit.	H. ROSE (von Bräunsdorf).
Fe			0,62
Cu			1,06
Ag	108	35,88	36,40
Sb	129	42,86	39,14
4S	64	21,26	21,95
	301	100,00	99,17

D. *Fünffach-Schwefelantimonsilber.* — Die Lösung des Fünffach-Schwefelantimonnatriums, allmälig mit einer ungenügenden Menge von Silberlösung versetzt, gibt einen braunschwarzen, nach dem Trocknen braunen Niederschlag. Derselbe bei 130° getrocknet, dann in einer Retorte geglüht, entwickelt Schwefel nebst einer Spur schwefliger Säure und lässt 96,17 Proc. künstliches Rothgiltigerz. — Er wird in Kalilauge zu Schwefelsilber; die gelbe Flüssigkeit gibt mit Säure einen starken Niederschlag von Fünffach-Schwefelantimon, ohne Entwicklung von Hydrothion. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 218).

Dasselbe Salz, jedoch mit Antimonsäure gemengt, erhält man bei längerem Kochen von Spiessglanzschwefel mit überschüssiger salpetersaurer Silberlösung, wobei er erst braun, dann schwarz wird. RAMMELSBERG. $8SbS^5 + 15AgO = 5\,(3AgS, SbS^5) + 3SbO^5$.

			RAMMELSBERG.	
3Ag	324	55,77	57,70 bis	55,21
Sb	129	22,20		
8S	128	22,03	22,85	21,88
	581	100,00		

Tröpfelt man umgekehrt die Lösung des Schlippe'schen Salzes in überschüssige Silberlösung, und kocht einige Zeit, so erhält man eine lackmusröthende Flüssigkeit und einen schwarzen Niederschlag $= 8AgS + SbO^5$. Kochendes Kali zieht aus ihm die Antimonsäure aus, und lässt das Schwefelsilber. Bei gelindem Erhitzen verwandelt er sich zum Theil in Silber; bei stärkerem Erhitzen bis zum Glühen in verschlossenen Gefäfsen entwickelt er viel schweflige Säure, keinen Schwefel, backt zusammen, gibt ein Sublimat von Antimonoxyd, und lässt ein Gemenge von Silber, Schwefelsilber, Antimonoxyd und künstlichem Rothgiltigerz. RAMMELSBERG.

E. *Silber-Antimon-Kalium.* Wird wie das Kupferantimonkalium bereitet. Stahlgrau, lebhaft glänzend, brüchig, [647] noch flüchtiger als die Kupferverbindung, sehr viel Kalium haltend. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 21, 199).

Silber und Tellur.

A. *Tellur-Silber.* — Findet sich natürlich. Das von Kolywan: Stumpfes Rhomboeder; geschmeidig, gibt beim Rösten Rettiggeruch und beim Erhitzen in einer Röhre ein Sublimat von Selen. Hess Pogg. 28, 407). — Das von der Sawodinski-Grube: Grobkörnige Massen von 8,412 bis 8,565 spec. Gew.; etwas härter als Steinsalz; etwas geschmeidig; stark glänzend; zwischen bleigrau und stahlgrau. Liefert, in einer offnen Röhre geglüht, ein weisses Sublimat, das sich zum Theil fortblasen lässt, zum Theil zu feinen Tropfen zusammenzieht. Schmilzt auf der Kohle zu einer schwarzen Kugel, die beim Erkalten auf der Oberfläche viele Dendriten und Kugeln von Silber zeigt. Liefert bei längerem Blasen mit kohlensaurem Natron reines Silber. Löst sich in Phosphorsalz in der innern Flamme zu einer klaren Kugel, die beim Erkalten opalisirend, oder bei stärkerem Zusatz von Erz gelb bis graugelb wird; nach dem Schmelzen in der äussern Flamme bleibt die Kugel auch beim Erkalten wasserhell. Löst sich langsam in kalter, schneller in heisser Salpetersäure; aus der Lösung schiefst nach einiger Zeit tellurigsaures Silberoxyd an. G. Rose (*Pogg.* 18, 64). — Von Nagyag: Ganz dem sibirischen ähnlich, auch im Verhalten vor dem Löthrohr; von 8,31 bis 8,45 spec. Gew. W. Petz (*Pogg.* 57, 470).

		Tellursilber.	G. Rose. Sawodinski.		Petz. Nagyag.
Fe	. .	. . .	0,24	bis 0,50	Fe, Pb, S Spur
Ag	108	62,79	62,42	62,32	61,55
Au	. .	. . .	. .	. .	0,69
Te	64	37,21	36,96	36,89	37,76
AgTe	172	100,00	99,62	99,71	100,00

B. *Tellurigsaures Silberoxyd.* — a. *Einfach.* — AgO, TeO^2. — Durch doppelte Affinität. Gelbweifser Niederschlag, in Ammoniak löslich, bei dessen Verdunsten ein blaugraues basisches Salz niederfällt. Berzelius. — b. *Zweifach?* — Scheidet sich aus der Lösung des natürlichen Tellursilbers in Salpetersäure nach einiger Zeit in kleinen diamantglänzenden, zugespitzten, quadratischen Säulen ab. *Fig.* 29 e:e' ungefähr = 107°. Nicht in Wasser löslich. Da die Lösung hinterher Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd gibt, so muss das Salz auf 1 At. Silberoxyd mehr als 1 At. tellurige Säure enthalten. G. Rose Pogg. 18, 60).

C. *Tellursaures Silberoxyd.* — a. *Drittel.* — 1. Die Lösung des Salzes c in Ammoniak, mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd gemischt und abgedampft, lässt ein schwarzbraunes Salz. — 2. Salpetersaure Silberlösung, bei grosser Verdünnung durch zweifach-tellursaures Kali gefällt, gibt zuerst einen rothgelben Niederschlag, der aber bald schwarzbraun wird. Berzelius.

			Berzelius (1).
$3AgO$	348	79,82	79,8
TeO^3	88	20,18	20,2
$3AgO, TeO^3$	436	100,00	100,0

[648] b. *Zweidrittel.* — $3AgO, 2TeO^3$. — Bleibt beim Auskochen des Salzes c mit Wasser als wasserfreies, leberbraunes Pulver. Berzelius.

c. *Einfach.* — AgO, TeO^3. — Man mischt concentrirte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und einfach-tellursaurem Kali. Dunkelgelber Niederschlag. Er zerfällt mit Wasser, besonders mit kochendem, unter immer dunklerer Färbung, in sich auflösendes saures Salz und

zurückbleibendes drittelsaures. Er löst sich in Ammoniak ohne Farbe. BERZELIUS.

d. *Zweifach.* — Durch doppelte Affinität mit concentrirten Lösungen. Rothgelbe voluminose Flocken. BERZELIUS.

e. *Vierfach.* — Wie d. BERZELIUS.

D. *Zweifach-Schwefeltellursilber.* — 3AgS, TeS^2. — Durch doppelte Affinität. Der schwarze voluminose Niederschlag wird nach dem Trocknen unter dem Polirstahl metallglänzend; er gibt bei der Destillation Schwefel und lässt eine geschmolzene bleigraue Metallkugel, wohl von Tellursilber, so weich und geschmeidig wie Blei, die sich beim Schmelzen an der Luft nicht verändert. BERZELIUS.

E. *Chlor-Tellursilber.* — Tellur schmilzt mit Chlorsilber zu einer weissen metallglänzenden harten Masse von krystallischem Bruche zusammen. BERZELIUS.

Silber und Wismuth.

Wismuth-Silber. — Beide Metalle lassen sich leicht zu einem spröden, blättrigen Gemisch von der Farbe des Wismuths zusammenschmelzen, dessen spec. Gew. bei gleichen Theilen nach MUSCHENBROEK 10,709 beträgt und welches, an der Luft erhitzt, unter Verwandlung des Wismuths in ein glasiges Oxyd, zu Silber wird. — Das Gemisch von 1 Th. Silber und 1 Wismuth dehnt sich beim Erstarren nicht aus; aber wohl das von 1 Th. Silber und 2 Wismuth, welches stahlgrau und blättrig ist. MARX (*Schw.* 58, 471).

Silber und Zink.

Silber-Zink. — Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuerentwicklung. 1 Theil Silber liefert mit 2 Zink ein etwas dehnbares Gemisch von feinkörnigem Bruch, minder bläulich, als Zink. GEHLEN. — Beim Fällen der salpetersauren Silberlösung mittelst Zinks erhält man Zinksilber, welches schwierig schmilzt, weil sich das gebildete Zinkoxyd zwischen das Silber lagert. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 224).

Silber und Zinn.

A. *Silber-Zinn.* — Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuerentwicklung. GEHLEN. 1 Th. Silber bildet mit 1/4 [649] Zinn ein hartes, mit 2 Zinn nach GEHLEN, ein geschmeidiges Gemisch. Die Verbindung hat eine das Mittel übersteigende Dichtigkeit, körniges Gefüge und oxydirt sich leicht. Durch Destillation der gefeilten Legirung mit Aetzsublimat lässt sich die Scheidung des Silbers vom Zinn am besten bewerkstelligen. BERZELIUS (*Lehrb.*)

B. *Zinnsaures Silberoxydul?* — *Silberpurpur.* — 1. Man bereite folgende 3 Lösungen: *α.* 4½ Loth Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. mit 27 Loth Wasser verdünnt, in einer zu ¾ damit gefüllten, mit kaltem Wasser umgebenen Flasche mit 1 Loth feinzerschnittenem Zinn unter öfterm Schütteln 24 Stunden lang zusammengestellt, dann vom ungelöst gebliebenen Zinn abgegossen und mit 16 ℔ und 28 Loth Wasser verdünnt. — *β.* 30 Gran ganz reines Silber in Salpetersäure gelöst, durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit, und in 30 Loth Wasser gelöst. — *γ.* 180 Gran reines Vitriolöl mit 7½ Loth Wasser verdünnt.

— Zuerst giefst man unter Umrühren β. in α; die Flüssigkeit wird nach einigen Minuten gelb, dann braun, dann braunroth, dann dunkelpurpurbraun. Sobald sie nicht mehr dunkler wird, fügt man γ unter Umrühren hinzu. (Ohne den Zusatz von γ würde das Gemisch allmälig blassgelb werden mit nur geringem Niederschlag.) Es setzt sich ein dunkelpurpurbrauner Niederschlag ab, den man aussüfst und trocknet. — Dieser Purpur färbt die Glasflüsse nicht. Fricke (*Pogg.* 12, 285). — Man kann auch die Flüssigkeit a, welche salpetersaures Zinnoxydul enthält, durch Fällen von salzsaurem Zinnoxydul mit etwas überschüssigem salpetersauren Bleioxyd bereiten; das unzersetzt bleibende Bleisalz macht die Flüssigkeit haltbarer. Fischer. — 2. Salpetersaure Silberlösung, mit Ammoniak übersättigt, dann mit salzsaurem Zinnoxydul gemischt, liefert einen braunschwarzen Niederschlag. — Der Silberpurpur wird nicht verändert durch Ammoniak oder kochende Salzsäure. Fischer (*Schw.* 56, 368).

Eine Zinnstange, in die Lösung von 1 Th. Silbersalpeter in 12 Wasser getaucht, schwärzt sich sogleich, und bekommt einen grauen Bart, von welchem aus gegen die Oberfläche weifse Theilchen ausstrahlen, die dem Zinnoxyd ähnlich sind, sich aber im Sonnenlichte verdunkeln und dunkelviolett färben. Fechner (*Pogg.* 47, 1).

Silber und Blei.

A. *Silber-Blei.* — Weiches, bleifarbenes Gemisch, dessen Blei sich beim Erhitzen an der Luft in verglastes Oxyd verwandelt, und auch die übrigen etwa mit dem Silber verbundenen unedlen Metalle, wie Kupfer, disponirt, sich zu oxydiren, und mit dem Bleiglase zu vereinigen, und im geschmolzenen Zustande in die porose Unterlage, die *Capelle*, zu dringen. *Cupellation*, *Abtreiben.* — Ein Gemisch aus viel Blei und wenig Silber setzt, nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, körnige Krystalle von fast silberfreiem Blei ab, während die silberreichere Legirung noch flüssig bleibt. Pattinson (*J. pr. Chem.* 10, 321). — Beim Fällen der salpetersauren Silberlösung durch Blei erhält man Bleisilber. Fischer (*Kastn. Arch.* 13, 224).

B. *Silberoxyd-Bleioxyd.* — Ein wässriges Silbersalz, mit überschüssigem Bleisalz gemischt, gibt mit Kali einen gelben Niederschlag, welchem sich durch Behandeln mit mehr Kali das in Ueberschuss gefällte Bleioxyd entziehen lässt. — Der gelbe Niederschlag schwärzt sich im Lichte; er zerfällt beim Glühen in Bleioxyd und Silber; er wird beim Glühen in Wasserstoffgas zu leicht schmelzbarem Silberblei [650] reducirt; er löst sich leicht in Salpetersäure, nicht in Kali. Wöhler (*Pogg.* 41, 344).

			Wöhler.
2PbO	224	65,88	65,77
AgO	116	34,12	34,23
2PbO, AgO	340	100,00	100,00

C. *Schwefel-Silberblei.* — Bleiglanz, mit Schwefelsilber im Kohlentiegel weissgeglüht, liefert, neben metallischem Silber, ein feinkörniges, dem Bleiglanz ähnliches Schwefelsilberblei. Fournet.

D. *Unterschwefligsaures Silberoxyd-Bleioxyd.* — Wässriger unterschwefligsaurer Silberoxyd-Kalk gibt mit salpetersaurer Bleilösung einen weifsen Niederschlag. Herschel.

E. *Schwefel-Antimonsilberblei.* — *Schilfglaserz.* — Gerade rhombische Säule *Fig.* 61; u' : u = 100°. Phillips. Spec. Gew. 6,194. Zwischen stahlgrau und schwärzlich bleigrau. Verbreitet vor dem Löthrohr den Geruch nach schwefliger Säure, beschlägt die Kohle mit Antimon- und Blei-Oxyd und liefert ein Silberkorn. Hausmann u. Wöhler (*Pogg.* 46, 147).

Schilfglaserz.			Wöhler.
Fe			0,11
Cu			1,22
3Pb	312	32,43	30,61
2Ag	216	22,45	22,93
2Sb	258	26,82	27,39
11S	176	18,30	18,74
$3PbS, 2AgS, 2SbS^3$	962	100,00	101,00

Wöhler und Berzelius haben andere Formeln über dieses Erz aufgestellt.
Ueber lichtes und dunkles Weifsgiltigerz, so wie über Silberwismutherz, von welchen neuere Analysen abzuwarten sind, vgl. Klaproth (*Beiträge* 1, 166 u. 173; 2, 291) und Fournet (*Ann. Chim. Phys.* 62, 242).

Silber und Eisen.

A. *Silber-Eisen.* — Beim Zusammenschmelzen beider Metalle erhält man eine untere Lage von $^1/_{320}$ Eisen haltendem vom Magnete anziehbaren Silber, und eine obere Lage, von $^1/_{80}$ Silber haltendem Eisen, welches sehr hart und von dichterem Gefüge, als reines Eisen ist. Morveau. Das Eisen lässt sich dem Silber nicht durch Schmelzen an der Luft oder durch Cupellation entziehen, dagegen durch Schmelzen mit Borax und Salpeter, oder durch Schmelzen mit Schwefelblei und Cupellation des hierbei erzeugten Silberbleis.

Fügt man zur salpetessauren Silberlösung, schwach mit Ammoniak übersättigt, Eisenvitriol in unzureichender Menge, so erhält man einen schwarzen, körnigen Niederschlag. (Bei zu viel Ammoniak ist der Niederschlag gelbbraun, bei zu viel Eisenvitriol grün.) Ammoniak entzieht dem Niederschlage etwas Silberoxyd und färbt ihn gelbbraun. Er wird durch Salzsäure leicht in salzsaures Eisenoxyd und in röthlichgraues Chlorsilber zersetzt, bei dessen Auflösung in Ammoniak Silber bleibt. Hiernach scheint der Niederschlag, neben oxydirtem Eisen, Silberoxydul zu enthalten. Fischer (*Schw.* 56, 361).

[651] B. *Kohlenstoff-Silber-Eisen.* — Durch Zusammenschmelzen von 500 Th. Stahl mit 1 Silber wird derselbe härter, als der beste Stahl, ohne beim Schmieden oder Härten zu bersten. *Silberstahl.* — Schmelzt man 1 Th. Silber mit 160 bis 300 Stahl zusammen, so bleibt ein Theil des Silbers unverbunden, und schwitzt theils beim Erstarren, theils beim Schmieden in Tröpfchen aus; auch ist diese Masse feinfaserig und rostet leicht, wegen galvanischer Wirkung. Faraday u. Stodart (*Gilb.* 66, 193; ferner *Ann. Chim. Phys.* 21, 64). Fischer (*Gilb.* 69, 260). — Schmelzt man Gussstahl das eine Mal α für sich im verschlossenen Tiegel, das andre Mal β mit $^1/_{500}$ Silber, so zeigen beide dieselben Eigenschaften, und die gröfsere Güte und Dichtigkeit rührt nicht vom Silberzusatz, sondern von der vermehrten Dichtigkeit durch das Umschmelzen [und der Aufnahme von Alumium aus dem Tiegel?] her. Beide zeigen gestricktes Ansehen, beide zeigen nach dem Härten dieselbe Härte und denselben dichten, nicht körnigen Bruch; spec. Gew. im gehärteten Zustande von $\alpha = 7{,}7647$, von $\beta = 7{,}9024$; im ungehärteten von $\alpha = 8{,}0923$, von $\beta = 8{,}0227$; Kohlenstoffgehalt von $\alpha = 1{,}7776$ Proc., von $\beta = 1{,}6592$ Procent. Elsner (*J. pr. Chem.* 20, 110). Derselben Ansicht ist Schauer (ebendas. 20, 113).

C. *Schwefel-Silbereisen.* — *Sternbergit.* — X-System 2 u. 1gliedrig. Ungefähr *Fig.* 114, aber noch mit vielen andern Flächen und ohne t-Fläche. Kante zwischen n und n : Kante zwischen u und u' = 119° 30'; leicht spaltbar nach m. Spec. Gew. 4,215. Etwas härter als Talk, sehr milde, in dünnen Blättern biegsam. Dunkeltombakbraun, von schwarzem Pulver. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Verbreitung schwefliger Säure zu einer magnetischen, meistens hohlen Kugel von krystallischer, mit Silber bedeckter Oberfläche; liefert mit Borax, welcher durch Eisen gefärbt wird, mit Leichtigkeit ein Silberkorn. Haidinger (*Pogg.* 11, 483). Wird schon von kalter Salpetersalzsäure

zersetzt, unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von Chlorsilber und Schwefel. ZIPPE (*Pogg.* 27, 690).

	Sternbergit.		ZIPPE.
4Fe	112	35,44	36,0
Ag	108	34,18	33,2
6S	96	30,38	30,0
	316	100,00	99,2

Nach ZIPPE = AgS, 3FeS, FeS^2. Wegen der Unwahrscheinlichkeit dieser Formel nimmt BERZELIUS und RAMMELSBERG 1 At. Schwefel mehr im Erze an, was AgS, $2Fe^2S^3$ geben würde.

Silber und Nickel.

Silber-Nickel. — Die Vereinigung gelingt nur schwierig und unvollkommen, LAMPADIUS; das Gemisch ist dehnbar.

Silber und Kupfer.

A. *Silber-Kupfer.* — Beide Metalle vereinigen sich in jedem Verhältnisse zu einem mehr oder weniger röthlichweifsen, klingenden Gemisch, welches härter als Silber ist, und dessen Dichtigkeit geringer ist, als die Rechnung angibt. — ⌈Es gibt nur *eine* constante Legirung von Kupfer und Silber; diese besteht aus 71,89 Proc. Silber und 28,11 Proc. Kupfer, der Formel Ag^3Cu^4 entsprechend; alle übrigen Legirungen verwandeln sich beim Schmelzen in ein ungleichmäfsiges Gemisch dieser Verbindung mit mehr oder weniger Kupfer oder Silber. LEVOL (*J. de Pharm.* 17, 111). L.⌉ — 0,8 Proc. Silber schadet dem Kupfer in seiner Ductilität bei keiner Temperatur. KARSTEN. — Reines Silber heifst *16löthig*, d. h. 1 Mark (1/2 Pfund oder 16 Loth) hält 16 Loth Silber; hält es in 1 Mark = 1 Loth Kupfer auf 15 Silber, so ist es *15löthig*. Bei 2 Loth Kupfer auf 14 Loth Silber: *14löthig*; bei 3 Loth Kupfer auf 13 Silber *13löthig* u. s. w. Zu Löffeln [652] und andern Gegenständen des gemeinen Lebens dient 13- und 12löthiges Silber. Die französische Silbermünze hält 9 Th. Silber auf 1 Kupfer.

Durch Erhitzen des Gemisches an der Luft lässt sich blofs ein geringer Theil des Kupfers oxydiren, wenn jedoch, wie bei der Cupellation, zugleich viel Blei zugefügt wird, alles. Salpetersäure löst beide Metalle. Die mit Schwefelsäure gemischte Salpetersäure wirkt langsam auf Kupfer, und dient zu seiner Scheidung vom Silber. GROVE (*Phil. Mag. J.* 15, 292; auch *Pogg.* 49, 600). Eine Legirung, welche 78 oder mehr Proc. Silber hält, wirkt nicht auf salpetersaure Silberlösung; hält sie weniger Silber, so reducirt sie daraus das Silber, um so rascher, je mehr das Kupfer vorwaltet, und zwar löst sich hierbei nicht blos das überschüssige Kupfer auf, sondern auch, nachdem das Verhältniss von 78 Silber zu 22 Kupfer eingetreten ist, dauert die Reduction noch fort. KARSTEN (*J. pr. Chem.* 16, 379). — Ueber die Zusammensetzung alter Münzen, vorzüglich aus Kupfer und Silber bestehend, s. WALCHNER (*Schw.* 50, 204); GÖBEL (*Schw.* 60, 411); SARZEAU (*J. Pharm.* 25, 501).

⌈Eine natürliche Legirung von Silber und Kupfer ist bei Coquimbo in Chili gefunden. Das Verhältniss von Silber und Kupfer ist darin verschieden, eine Probe gab 98,91 Proc. Kupfer und 1,09 Proc. Silber, eine andere, fast weisse, 92,4 Proc. Kupfer und 7,6 Proc. Silber. FIELD (*Chem. Soc. Q. J.* 3, 29). W.⌉

B. *Schwefel-Silberkupfer.* — *Silberkupferglanz.* — X-System 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 56, mit p-Fläche; die Winkel der Seitenkanten weichen wenig

von denen einer regelmäfsig 6seitigen Säule ab; l : t und a : u ungefähr = 116°, also Krystallform des Kupferglanzes. G. Rose (*Pogg.* 28, 427). Von 6,255 spec. Gew., milde, von muschligem Bruch. Zwischen dunkelbleigrau und eisenschwarz, stark glänzend. Hausmann u. Stromeyer (*Schw.* 19, 325). — Schmilzt leicht vor dem Löthrohr, schweflige Säure, aber keinen Rauch verbreitend, zu einer grauen, metallglänzenden, halb geschmeidigen Kugel. Färbt Flüsse durch Kupfer. Liefert, mit Blei auf der Capelle abgetrieben, ein grofses Silberkorn. Berzelius. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel.

	Silberkupferglanz.		Stromeyer. Schlangenberg.	Th. Sander. Rudolstadt.
Fe			0,33	0,24
2Cu	64	31,37	30,48	30,95
Ag	108	52,94	52,27	52,71
2S	32	15,69	15,78	15,92
Cu^2S,AgS	204	100,00	98,86	99,82

C. *Selen-Silberkupfer.* — *Eukairit.* — Weich, ein wenig ductil, von feinkörnigem Bruch; bleigrau, von glänzendem Strich und grauem Pulver. — Gibt, in einer offnen Röhre erhitzt, ein Sublimat von Selen und seleniger Säure. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle mit starkem Selengeruch und gibt ein graues, weiches, aber sprödes Metallkorn; lässt, mit Blei auf der Capelle abgetrieben, viel Silber. Färbt die Flüsse durch Kupfer. Gibt mit heifser Salpetersäure eine Lösung, aus welcher Wasser selenigsaures Silberoxyd fällt. Berzelius (*Schw.* 23, 477).

	Eukairit.		Berzelius (von Strickerum).
2Cu	64	25,40	23,05
Ag	108	42,85	38,93
2Se	80	31,75	26,00
Erdiges			8,90
$Cu^2Se,AgSe$	252	100,00	96,88

Silber und Quecksilber.

A. *Silber-Amalgam.* — Findet sich natürlich. — *Bildung.* 1. Eine [653] Stange Silber, bei gewöhnlicher Temperatur in Quecksilber getaucht, nimmt in 24 Stunden etwas Quecksilber in sich, bleibt aber noch dehnbar; auch nach 6 Wochen ist nur unbedeutende Verbindung erfolgt; erhitzt man hierauf bis zum Kochen des Quecksilbers, und kühlt allmälig ab, so setzen sich um den Stab an der Oberfläche des Quecksilbers zarte Nadeln von Amalgam. Daniell. — 2. Das Amalgam bildet sich schnell, wenn man rothglühendes dünnes Silberblech oder in Pulvergestalt gefälltes Silber in erhitztes Quecksilber wirft. — 3. Bei der Reduction der salpetersauren Quecksilberlösung durch Quecksilber vereinigt sich das niederfallende Silber mit einem Theil des Quecksilbers zu einem krystallischen Amalgam. *Dianenbaum*, *Silberbaum*, *Arbor Dianae*. Bei zu viel Quecksilber bildet sich statt des krystallischen ein flüssiges Amalgam; daher wird statt des reinen Quecksilbers auch eine Verbindung desselben mit $^1/_8$ Silber empfohlen, doch ist nach Proust reines Quecksilber eben so gut. Etwas freie Säure in der Silberlösung beschleunigt die Fällung; auch darf die Lösung nicht zu concentrirt sein. — Bringt man [überschüssiges?] Natriumamalgam unter concentrirte Silberlösung, so bildet sich ein weiches Silberamalgam. Böttger. — Klaproth bringt in die salpetersaure Lösung von 1 Th. Silber, nach der Verdünnung mit 24 Th. Wasser, ein Amalgam von 8 Th. Quecksilber und 1 Silber. Vitalis (*Ann. Chim.* 72, 93) hängt einen Florbeutel voll Quecksilber in eine salpetersaure Lösung von Silber und Quecksilber zugleich, nimmt nach Beendigung der Fällung den Beutel mit den daran hängenden Kry-

stallen aus der Flüssigkeit, und hängt ihn in einem leeren Glase auf. Berzelius empfiehlt, ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber und 1 Silber in ein Gemisch von 3 Th. gesättigter Silberlösung und 2 Th. gesättigter Quecksilberlösung zu bringen. — Wenn man Quecksilber unter der ziemlich verdünnten Silberlösung längere Zeit stehen lässt, so verschwindet bisweilen der zuerst erzeugte Silberbaum wieder, indem er vom darunter befindlichen flüssigen Amalgam gelöst wird, und dann entstehen nach einiger Zeit lange, 4seitige, sehr glänzende Säulen, welche weich und leicht zu pulvern sind, und 31,7 Proc. Quecksilber auf 68,3 Silber enthalten, also — Hg^2Ag sind. Hünefeld (*Schw.* 61, 125). — Ein von Dehne (*Crell* chem. J. 1, 54) untersuchter Silberbaum hielt dagegen 81,36 Proc. Quecksilber und 18,64 Silber.

Nach (2) silberweifse, körnige, weiche, zwischen den Fingern knirschende Masse, nach (1 u. 3) krystallisch, in langen glänzenden, auf einander gewachsenen Säulen. — Entwickelt in der Glühhitze das Quecksilber; doch kann nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 58, 218) das Silber selbst beim Schmelzen noch etwas Quecksilber zurückhalten. Wenn man das Amalgam sehr behutsam erhitzt, so bleibt das Silber dendritisch zurück. Schlosser (*Crell n. chem. J.* 6, 91). — Anwendung des Amalgams zur *heifsen Versilberung.*

Natürliches Amalgam. — a. *Arquerit.* — Hg,Ag^6. — Von Arqueros in Chili. Domeyko u. Berthier (*Compt. rend.* 14, 567; auch *J. pr. Chem.* 26, 360).

Arquerit.			Domeyko.
Hg	100	13,37	13,5
6Ag	648	86,63	86,5
$HgAg^6$	748	100,00	100,0

[654] b. *Amalgam* der Mineralogen. — Hg^2Ag und Hg^3Ag? — X-System regulär. *Fig.* 2, 3, 6 u. a. Gestalten. Spec. Gew. 13,7 bis 14,1; härter als Kalkspath; wenig spröde; silberweifs.

			Klaproth. Moschel-landsberg.				Heyer. Moschel-landsberg.	Cordier. Allemont.
2Hg	200	64,93	64	3Hg	300	73,53	73,3	72,5
Ag	108	35,07	36	Ag	108	26,47	25,0	27,5
Hg^2Ag	308	100,00	100	Hg^3Ag	408	100,00	98,3	100,0

B. *Salpetersaures Silberoxyd-Quecksilberoxyd.* — $HgO,NO^5 + AgO,NO^5$. — Säulenförmige Krystalle, leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich. Berzelius (*Lehrbuch*).

C. *Salpetersaures Quecksilberoxyd-Iodsilber.* — $2AgJ + 2(HgO,NO^5) + Aq$. — Schiefst aus der Lösung des Iodsilbers in einer heifsen salpetersauren Quecksilberoxydlösung von 1,35 spec. Gew. in feinen Nadeln an, welche das Erstarren der Flüssigkeit bewirken, und welche durch Wasser zersetzt werden. Preuss (*Ann. Pharm.* 29, 328).

Fernere Verbindungen des Silbers.

Mit Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Iridium.

VIERZIGSTES CAPITEL.

GOLD.

Wilh. Lewis. *Physik. chem. Abhandl.* Berl. 1764. B. 1. S. 62 bis 424.
Hatchett. Legirungen des Goldes. *A. Gehl.* 4, 50.
Proust. *J. Phys.* 62, 131; auch *N. Gehl.* 1, 477.
Oberkampf. *Ann. Chim.* 80, 140.
Vauquelin. *Ann. Chim.* 77, 321; auch *Schw.* 3, 323.
Berzelius. Oxyde des Goldes. *Schw.* 7, 43. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 18, 146; auch *Schw.* 34, 81. — Schwefelmolybdängold. *Pogg.* 7, 277 u. 288. — Schwefelarsengold. (*Pogg.* 7, 30 u. 150. — Chlorgoldkalium. *N. Ed. J. of Sc.* 3, 288.
J. Pelletier. Faits, pour servir à l'histoire de l'or. *Ann. Chim. Phys.* 15, 5 u. 113; auch *Schw.* 31, 305, auch *N. Tr.* 5, 2, 168.
Figuier. Chlorgoldnatrium. *J. Pharm.* 6, 64; auch *Repert.* 10, 169. — *J. Pharm.* 8, 137; auch *Schw.* 35, 342; auch *N. Tr.* 6, 2, 301. — Oxyde des Goldes und Knallgold. *Compt. rend.* 18, 813.
v. Bonsdorff. Chlor- und Brom-Salze des Goldes. *Pogg.* 17, 261; 33, 64.
Johnston. Chlorsalze des Goldes. *N. Edinb. J. of Sc.* 3, 131 u. 290. — Iodgold. *Phil. Mag. J.* 9, 266.
[Fordos und Gélis. Einwirkung von Chlorgold auf unterschwefligsaures Natron. (*N. Ann. Chim. Phys.* 13, 394; Ausz. *Ann. Pharm.* 56, 252.)
Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 478. *Ann. Pharm.* 79, 40). W.]

***Aurum*, *Sol*, *Or*.**

Geschichte. Seit den ältesten Zeiten bekannt; das *Electrum* der Alten bestand aus Gold und Silber; Vitruv und Plinius beschrieben [655] das Amalgamiren des Goldes; die Alchemisten, namentlich Basilius Valentinus, kannten die salzsaure Goldauflösung und das Knallgold, welches von Scheele, Bergman, Berzelius und Dumas genauer untersucht wurde. Andreas Cassius und Sohn beschrieben 1685 die Bereitung des Goldpurpurs, den dann vorzüglich Kunkel zur Bereitung des rothen Glases benutzte, und der später vielfach untersucht wurde. Proust und Oberkampf lehrten das Goldoxyd und mehrere Verhältnisse des salzsauren Goldoxyds kennen, und Letzterer auch das Schwefelgold; Berzelius das Goldoxydul und das Einfach-Chlorgold; Pelletier das Einfach-Iodgold und die Bereitung des reinen Goldoxyds; Johnston das Dreifach-Iodgold; Balard das Bromgold. Aufser dem von Javal entdeckten Chlorgoldkalium und dem von Figuier entdeckten Chlorgoldnatrium lehrten Bonsdorff und Johnston noch viele andere, entsprechende Salze kennen. Hatchett untersuchte viele Legirungen des Goldes.

Vorkommen. Fast blofs gediegen, in grofser Menge und an sehr vielen Orten; bisweilen in Verbindung mit Silber (im Güldisch-Silber), mit Tellur (im Gediegen-Tellur), mit Silber und Tellur (im Schrift- und Weifs-Tellur) und mit Blei und Tellur (im Blättertellur). — In geringer Menge bisweilen in Schwefelmetallen, z. B. im Bleiglanz, Schwefelkies und Kupferkies enthalten.

Darstellung. 1. Aus Golderz, welches auf mechanische Weise vollständiger von Bergart oder Flussand geschieden wurde, durch blofses Schmelzen mit Borax und andern, die beigemengte Steinart in Fluss bringenden, Mitteln. — 2. Minder reiche Golderze werden entweder auf ähnliche Weisen, wie die Silbererze, mit Blei verschmolzen, oder unmittelbar mit Quecksilber ausgezogen, worauf Blei oder Quecksilber nach der beim Silber angegebenen Weise getrennt werden.

Bleibt bei diesen Darstellungsweisen ein Gemisch von Gold und Silber zurück, so wird die Scheidung derselben nach folgenden Weisen vorgenommen: 1. *Guss mit Schwefel.* Man schmelzt die granulirte Legirung mit 0,3 Th. Schwefel, welcher mit dem Silber geschmolzenes Schwefelsilber bildet, in welchem das feinvertheilte Gold suspendirt bleibt, fügt etwas Bleiglätte hinzu, welche durch Bildung von schwefliger Säure und Schwefelblei einen Theil des Silbers wieder ausscheidet, welcher sich dann mit dem Golde zu einer goldreicheren Legirung vereinigt. Dieselbe senkt sich auf den Boden des Tiegels und wird nach dem Erkalten durch den Hammer von dem darüber befindlichen Schwefelsilberblei, dem *Plachmal*, getrennt. Aus diesem lässt sich durch Schmelzen und Zusatz von etwas Glätte Silber fällen, welches gewöhnlich noch etwas Gold hält. Ist das Plachmal auf diese Weise von allem Gold befreit, so wird es meistens mit Blei abgetrieben, wo das Silber bleibt. — Diese Scheidung wird bei sehr goldarmen Gemischen vorgenommen. Die dabei erhaltene Legirung wird oft wiederholt auf dieselbe Weise mit Schwefel behandelt, bis das Gemisch zu $^1/_4$ aus Gold besteht, worauf gewöhnlich die Scheidung durch die Quart folgt. — 2. *Guss mit Schwefelantimon.* Man schmelzt die Legirung unter Umrühren in einem vorher mit Borax glasirten Tiegel mit der doppelten Menge Schwefelantimon, welchem, wenn der Silbergehalt mehr als $^1/_3$ beträgt, eine angemessene Menge von Schwefel zugefügt wird. Während sich hierbei Schwefelsilber bildet, vereinigt sich das Gold mit dem Antimon zu einer darunter befindlichen Schicht, welche durch [656] Glühen an der Luft oder Schmelzen mit Salpeter vom Antimon befreit wird. Da sich im gebildeten Schwefelsilber noch etwas Gold befindet, so wird es noch 2mal mit Schwefelantimon umgeschmolzen, wobei sich noch etwas Antimongold ausscheidet. — Sämmtliches so erhaltene Antimongold wird nochmals mit der doppelten Menge Schwefelantimon geschmolzen, hierauf durch Schmelzen für sich unter Daraufblasen von Luft, oder durch Schmelzen mit der dreifachen Salpeter-Menge vom Antimon befreit, und etwa noch mit $^3/_4$ Borax, $^1/_4$ Salpeter und $^1/_4$ Glas eingeschmolzen. — 3. *Scheidung durch die Cämentation.* Man schichtet das granulirte Goldsilber mit einem Gemenge von 2 Th. Ziegelmehl und 1 Kochsalz in porosen Tiegeln, welche 24 bis 36 Stunden lang der dunkeln Glühhitze ausgesetzt werden. Hier dringt der Wasserdampf des Holzfeuers in die Tiegel, entwickelt aus dem Gemenge Salzsäure, welche mit dem Silber unter Wasserstoffgasentwicklung Chlorsilber bildet, welches, mit Kochsalz vereinigt, in das Ziegelmehl eindringt (III, 616). Hierbei bleibt das auszuwaschende Gold 21- bis 22-karätig zurück; aus der übrigen Masse wird das Silber durch Amalgamation wieder gewonnen. Dieses Verfahren wird in Amerika angewandt. BOUSSINGAULT. — Auch dient als Cäment ein Gemenge von 4 Th. Ziegelmehl, 1 Kochsalz und 1 gebranntem Eisenvitriol. — 4. *Scheidung durch Schwefelsäure.* — Die gekörnte Legirung, welche nicht ganz die Hälfte an Gold halten, in welcher aber das Silber in bedeutendem Ueberschusse enthalten sein darf, wird in einem Kessel von Platin oder Gusseisen mit Vitriolöl, dessen Menge auf 3 Th. des zu lösenden Silbers 4 Th. beträgt, so lange erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, worauf man durch kochendes Wasser das gebildete schwefelsaure Silberoxyd vom Goldpulver trennt. Um diesem noch etwas Silber zu entziehen, erhitzt man es noch 3 Stunden lang mit etwas Vitriolöl im Platinkessel. So bleibt blofs $^1/_3$ Proc. Silber zurück. Aus der Silberlösung fällt man durch Kupfer das Silber in Bleigefäfsen in der Wärme, und gewinnt Kupfervitriol. SOBOLEWSKY (*Ann. Pharm.* 24, 94), J. C. JORDAN (*J. pr. Chem.* 9, 49). — [Ueber dieses Verfahren hat PETTENKOFER aus-

führliche Untersuchungen angestellt. (Dingler Pol. J. 104, 118; 111, 357; L. u. K. *Jahresb.* 1847 u. 48, 1027; 1849, 635.) Das bei der ersten Scheidung erhaltene Gold enthält noch geringe Mengen schwefelsauren Bleioxyds, basisch schwefelsauren Eisenoxyds und Spuren von Schwefelkupfer, wovon es durch Behandeln mit kohlensaurem Natron, Waschen mit Wasser und Behandeln mit Salpetersäure gereinigt wird. Der Rückstand enthält durchschnittlich 97 Proc. Gold, 2,8 Proc. Silber und 0,2 Proc. Platin. Das Silber ist darin im *regulinischen* Zustande enthalten und kann weder durch kochende Schwefelsäure, noch durch kochende Salpetersäure ausgezogen werden. Nach Behandlung mit salzsaurem Eisenoxyd zieht Ammoniak keine Spur Chlorsilber aus. Man kann dieses Scheidegold wiederholt mit Schwefel erhitzen bis aller Schwefel abdestillirt ist, ohne dass Schwefelsilber gebildet wird. Bei der Behandlung mit kochender Schwefelsäure, der man zweifach-chromsaures Kali zugesetzt hat, wird unter Bildung von Chromoxyd das Gold schnell aufgelöst, während das Silber und Platin unverändert zurückbleibt. Das einzige Mittel, durch welches das Silber aus dem Scheidegolde ausgezogen werden kann, ist Schmelzen mit zweifach-schwefelsauren Alkalien, wozu sich saures schwefelsaures Natron der Wohlfeilheit wegen am besten eignet. Man mischt zu diesem Zweck das Scheidegold mit dem vierten Th. trocknem Glaubersalz in einem eisernen Kessel, fügt 1 Atom (0,7 vom Gewicht des Salzes) Vitriolöl hinzu und erhitzt bis das Gemenge in Fluss kommt. Hierbei bildet sich schwefelsaures Silberoxyd unter Entweichen von schwefliger Säure (und Salzsäure aus dem im käuflichen Glaubersalz enthaltenen Kochsalz), so wie der überschüssigen Schwefelsäure; die Masse backt leicht zusammen, was durch Umrühren zu verhindern ist. Das schwefelsaure Salz ist grösstentheils neutral geworden, und um den Rest des Silbers zu lösen braucht man nur den Process zu wiederholen, indem man aber nur so lange erhitzt bis ungefähr die Hälfte neutral geworden ist. Um aus der Masse das Gold auszuscheiden, wird sie wie gewöhnlich mit Vitriolöl gekocht, wodurch sich das schwefelsaure Silberoxyd und Natron auflöst. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und mit Salpeter geschmolzen. Die erste Schmelzung liefert Gold von 994, die zweite von 998 bis 999 Tausendstel Feingehalt und nicht mehr als 0,1 oder 0,2 Silber. Der gute und bequeme Verlauf der Operation hängt grofsentheils von dem Glaubersalzverhältniss und der Temperatur ab, welche die Glühhitze nicht ganz erreichen darf. — Der Platingehalt erklärt die bekannte Thatsache, dass das Scheidegold sich niemals fein und weich zeigt, bevor es mit Salpeter geschmolzen ist, welcher das Platin beim Zusammenschmelzen leicht oxydirt. Etwas Gold geht mit dem Salpeter in die Schlacke, denn obgleich das Gold für sich sehr schwer von schmelzendem Salpeter angegriffen wird, so geschieht dies doch in Gegenwart von Platin in hohem Grade. Ein kleiner Theil Platin wird oft durch das Gold vor der Oxydation geschützt und bleibt im Golde, er beträgt ungefähr 1 bis 2 Tausendstel. — Die Schlacken hinterlassen beim Behandeln mit Wasser ein graues zartes Pulver, enthaltend: Alaunerde, Kieselerde und Kalk (aus der Tiegelmasse) — Kali — mehrere beim Behandeln mit Schwefelsäure gebildete Metallverbindungen, nämlich schwefelsaures Bleioxyd, basisch schwefelsaures Eisenoxyd und Schwefelkupfer — Gold-, Platin-, Palladium- und Osmium-Oxyd. Die durch die Einwirkung des Salpeters entstanden sind — und endlich eine geringe Menge metallisches Gold. Früher wurde dieses Pulver nur geschlämmt, um das metallische Gold zu gewinnen, und der Rückstand weggeworfen. Aber Pettenkofer hat gezeigt, dass dieser letztere 19 bis 20 Proc. Gold, 2,5 bis 3,5 Proc. Platin und eine geringe Menge Silber enthält. Die Leichtigkeit dieser Ruckstände hat veranlasst, dass der Metallgehalt darin übersehen ist und der Amalgamation entgehen konnte. Nach Pettenkofer kann man ihn auf folgende Weise mit Vortheil ausscheiden: Die Schlacken von mehreren Operationen werden 8 bis 12 Tage unter Wasser stehen gelassen bis sie zu einem feinen zarten Brei geworden sind, welcher auf je 8 Th. trockne Schlacke mit 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. Weinstein, 4 Th. trocknem kohlensauren Natron und 2 Th. gemahlenem Glas gemischt, in einem kupfernen oder eisernen Gefäfse vollkommen getrocknet und in kleinen Portionen in einen rothglühenden Tiegel getragen wird, welcher allmälig stärker erhitzt wird bis die Masse in ruhigem Fluss ist. Hat man diesem hinreichend Zeit gelassen, so findet sich nach dem Erkalten unter der graulichen Schlacke ein scharf abgeschiedener Regulus von Werkblei. Das Blei wird abgetrieben und der erhaltene Blick wird gekörnt und in Königswasser in einer Retorte ge-

löst, welche mit einer Vorlage versehen ist, worin die mit den Dämpfen entweichende geringe Menge Gold und Platin aufgefangen wird. Man erhitzt bis alle Salpetersäure verjagt ist, filtrirt die Lösung von dem unlöslichen Rückstand (AgCl u. PbCl.) in eine Porzellanschale und fällt sie noch warm mit Eisenvitriol. Das in Klumpen niederfallende Gold wird decanthirt, ausgewaschen und mit $^1/_{32}$ Gewichtstheil Salpeter geschmolzen, um eine Spur Palladium zu entfernen; der Rückstand ist feines Gold. Die vom Gold abgewaschene Lösung wird mit metallischem Eisen gefällt, der Niederschlag (grösstentheils Platin) mit Salpetersäure gekocht, darauf in Königswasser gelöst und als Platinsalmiak gefällt. — Ein Versuch, die Schlacken mit Schwefelsäure aufzuschliessen, führte auf practisch unüberwindliche Schwierigkeiten. W.] — 5. *Scheidung durch Salpetersäure, Scheidung durch die Quart.* Man lässt auf die gekörnte Legirung, welche auf 1 Th. Gold wenigstens 3 Silber hält, zuerst kalte schwächere, hierauf kochende starke Salpetersäure einwirken, befreit das Goldpulver vom gebildeten salpetersauren Silberoxyd durch Waschen mit heifsem Wasser, und schmelzt es mit Borax und Salpeter ein. Es bleibt nur eine Spur Silber beim Golde. [Nach Pettenkofer ist das Verhältniss von 3 Th. Silber auf 1 Th. Gold nicht durchaus nothwendig, indem die Farbe bei einem Verhältniss des Silberzusatzes bis herab aus 1,75 Th. Silber noch scharf bleibt. Das durch die Quart geschiedene Gold fällt um so weniger silberhaltig aus, je mehr die Menge des Silbers von der angegebenen Gränze an gegen die des Goldes zunimmt. (L. u. K. *Jahresb.* 1847. 1130.) W.] — 6. *Scheidung durch Königswasser.* Die gekörnte, sehr goldreiche Legirung zerfällt bei wiederholter Behandlung mit Salpetersalzsäure in sich lösendes Chlorgold, und zurückbleibendes, auszuwaschendes Chlorsilber. Aus der durch Abdampfen von der noch vorhandenen Salpetersäure befreiten, dann wieder verdünnten Goldlösung fällt Eisenvitriol das Gold als ein braunes Pulver, welches mit etwas Borax und Salpeter eingeschmolzen wird. — Auch im Kleinen erhält man reines Gold durch Lösen in Salpetersalzsäure, Fällen mit Eisenvitriol, Digeriren des Niederschlags mit Salzsäure, Waschen und Schmelzen mit Borax. [657] Die Kremnitzer Ducaten halten in 24 Karat 23 Karat, 9 Gran Gold, also nur 3 Gran fremdes Metall; die holländischen 23 Karat, 7 Gran (1 Karat = 12 Gran).

Im pulvrigen Zustande erhält man das Gold durch Fällung des wässrigen Chlorgoldes mittelst Eisenvitriols und anderer reducirender Mittel; je nach der Natur derselben und der Art des Verfahrens ist das Pulver verschieden fein und daher verschieden geeignet zur Vergoldung von Porcellan u. s. w. Beim Eingiefsen von Goldlösung in Vitriollösung erhält man ein zarteres Pulver, als umgekehrt, wo es mehr blättrig und glänzend ist. Otto (*Ann. Pharm.* 26, 86). Besonders zartes Goldpulver erhält man, wenn man bei 100° die Goldlösung in salpetersaure Quecksilberoxydullösung giefst; dessgl. beim Fällen der Goldlösung durch salzsaures Dreifach-Chlorantimon.

[Nach Jackson erhält man Gold als zarte schwammige Masse von gelber Farbe, wenn man zu einer concentrirten Goldlösung eine geringe Menge Kleesäure und soviel kohlensaures Kali setzt, dass das Gold sich als Goldoxyd-Kali in der Lösung befindet, darauf noch eine grofse Menge Kleesäure hinzufügt und die Flüssigkeit rasch zum Kochen erhitzt. (*Sill. J.* (2) 6, 187). W]

Eigenschaften. Krystallisirt sowohl natürlich als künstlich in Krystallen des regulären Systems. Das natürliche nach *Fig.* 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 u. 11. Haüy; G. Rose (*Pogg.* 23, 196); Neumann (*Pogg.* 24, 384). Weicher und von geringerem Zusammenhang, als Silber, nicht sehr elastisch; wird durch Schmieden etwas härter. Das ductilste Metall; lässt sich in die dünnsten Platten, von $^1/_{282000}$ Zoll Dicke, strecken, *Blattgold;* 1 Gran liefert eine Platte von 56,75 Quadratzoll Fläche; 1 Gran lässt sich zu einem 500 Fufs langen Draht ausziehen. Spec. Gewicht des geschmolzenen 19,2, des gehämmerten 19, 3 bis 19,4. In zusammenhängender

Gestalt von der rothgelben Farbe und dem Glanze des Ducatengoldes; in Pulvergestalt braun und matt, durch den Strich Metallglanz annehmend; das in einer wässrigen Flüssigkeit vertheilte, sehr feinpulvrige Gold lässt das Licht mit blauer Farbe durchfallen, das Blattgold bald mit blauer, bald mit grüner. Die farbige Durchsichtigkeit des Goldes scheint erst einzutreten, wenn die Platte nur noch $^1/_{2000}$ Linie dick ist. EHRENBERG (*Pogg.* 24, 40). — Das pulvrige Gold lässt sich auf dieselbe Weise zusammenschweifsen und zu Blech auswalzen, wie das Platin nach WOLLASTON's Verfahren. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). — Das Gold schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung bei 1200° C. POUILLET, 1381° C. GUYTON-MORVEAU, 1421° C. DANIELL, also schwieriger, als Silber und Kupfer; zeigt im Fluss eine blau-grüne Farbe. Ist in den höchsten Hitzgraden der Feueresse, des Brennspiegels und der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme kaum ein wenig flüchtig. Eine über, durch den Brennspiegel stark erhitztes, Gold gehaltene Silberplatte wird langsam vergoldet. HOMBERG.

Verbindungen des Goldes.

Gold und Sauerstoff.

A. *Goldoxydul.* AuO.

Goldsuboxydul, *Protoxyde d'or.* — 1. Man zersetzt Einfach-Chlorgold durch kaltes verdünntes Kali. BERZELIUS. Das so erhaltene Oxydul hält viel Metall beigemengt. FIGUIER. — 2. Man fällt wässriges Dreifach-Chlorgold durch salpetersaures Quecksilberoxydul FIGUIER. [Etwa so: $AuCl^3 + 2(Hg^2O, NO^5) = AuO + 3HgCl + 3HgO, 2NO^5$. [658] Ein Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxyd möchte zu vermeiden sein, damit nicht auch Kalomel niederfalle.] — Das Oxydul entsteht auch bei längerem Kochen des Goldoxyds oder Dreifach-Chlorgoldes mit Kali- oder Natron-Lauge, beim Kochen des wässrigen Dreifach-Chlorgoldes mit kohlensaurem Kali oder Natron, beim Kochen des Oxyds mit Essigsäure, und beim Kochen des mit Kali übersättigten Dreifach-Chlorgoldes mit wein-, citronen- oder essig-saurem Kali, und mit andern vegetabilischen und thierischen Stoffen. FIGUIER.

Dunkelgrünes Pulver. BERZELIUS. Im feuchten Zustande schwarzviolett, im trocknen blauviolett. FIGUIER.

			BERZELIUS.
Au	199	96,14	96,13
O	8	3,86	3,87
AuO	207	100,00	100,00

($Au^2O = 2 . 1243,013 + 100 = 2586,026$. BERZELIUS.)

Zersetzt sich noch unter der Kalilauge in einigen Stunden völlig in ein dunkelbraunes Gemenge von Oxyd und Metall, welches auch das Gefäfs übergoldet. BERZELIUS. Hält sich bei gewöhnlicher Temperatur, und zersetzt sich erst bei 250°. FIGUIER. — Zerfällt mit Salzsäure sogleich in Metall und wässriges Dreifach-Chlorgold. BERZELIUS, FIGUIER. — Unverbindbar mit Säuren, etwas löslich in Kalilauge. BERZELIUS. Sowohl mit Säuren als Alkalien verbindbar. — Offenbar untersuchte FIGUIER einen andern Körper, als BERZELIUS; da Ersterer keine Analyse seines Oxyduls mittheilt, so bleiben seine Angaben zweifelhafter.

Purpurnes Goldoxyd. — *Bildung.* 1. Durch Verbrennung des Goldes. Ein

Golddraht, durch den man den Schlag einer starken elektrischen Batterie leitet, verbrennt mit grünem Lichte zu einem Dampfe, der sich als Goldpurpur anlegt. — Auch in 200fach verdünnter Luft entsteht purpurnes Oxyd, aber im ganz luftleeren Raume zerstreut sich der Golddraht in feinen metallischen Kugelchen. Guyton-Morveau. Ein Goldplättchen im Kreise der Volta'schen Säule verbrennt mit grünem Lichte. Thomson verbrannte den Golddraht in einem brennenden Strom von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. Gold, im Brennpuncte des Tschirnhausen'schen Brennspiegels, theilt der verglasten Unterlage oberflächlich eine rothe Farbe mit.

Beimengung anderer Körper begünstigt durch prädisponirende Affinität die Oxydation des Goldes bei höherer Glühhitze und Bildung von meistens rothem Oxyd. Wenn man Blattgold mit verschiedenen Stoffen zusammenreibt und auf einer kleinen Capelle vor dem Löthrohr behandelt, so zeigt sich Folgendes: Mit Kalium: Die sich bildende Legirung oxydirt sich schnell, und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, mit Kieselerde und Borax zu einem violetten Glase schmelzbar. Kalihydrat und kohlensaures Kali wirken nicht auf das Gold, sondern ziehen sich in die Capelle. — Mit Barythydrat oder salpetersaurem Baryt: Das Gold verschwindet, und färbt den Baryt rothbraun. — Mit salpetersaurem Strontian: Das Gold verschwindet und färbt den Strontian bläulich und stellenweise roth. — Mit Kalkhydrat: Der Kalk färbt sich röthlich oder blaugrau. Schichtet man Blattgold mit Kalkhydrat in einem Tiegel und glüht, so verschwindet das Blattgold und färbt den Kalk fleischroth. — Mit angefeuchteter Bittererde: Lavendelblaues unschmelzbares Pulver, unter Verschwinden des Goldes. — Die so mit Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde erhaltene Verbindung liefert mit Borax ein himmelblaues oder violettes Glas. — Blattgold, mit Seidenpapier zusammengerieben und verbrannt, lässt eine metallische Asche, welche, mit der Lösung von Kali, Natron, Baryt oder Strontian befeuchtet, und wieder [659] geglüht, selten noch etwas Metallisches zeigt. — Mit Kali-haltender Kieselerde: Rothe Färbung unter Verschwinden des Goldes. — Mit Chromoxyd: Das Gold verschwindet schwierig und die Masse bleibt grün. — Mit kohlensaurem Manganoxydul oder Manganhyperoxyd: Das Gold verschwindet langsam. — Mit Uranoxyd: Das Gold läuft braun an, und verschwindet im schmutziggrünen Uranoxydoxydul. — Mit Antimon: Das Antimon verraucht unter Rucklassung des Goldes. — Mit antimoniger Säure: Das Gold bleibt, färbt aber die Säure röthlich. — Mit Zink: Graues Pulver, unter Verschwinden des Goldes. — Mit Zinkoxyd: Das Gold verschwindet schwierig und gibt ein graues Pulver. — Mit Zinn oder Zinnoxyd: Zuerst Legirung, dann graues Pulver. — Mit Eisenfeile: Das Gold verschwindet schnell und gibt eine graue Masse; glüht man diese so lange mit frischem Blattgold, als dieses verschwindet, so erhält man eine rothe Masse, noch von der Gestalt der Feilspäne, sehr wenig und ohne Gasentwicklung in verdünnter Schwefelsäure löslich. — Mit Eisenoxydoxydul: Das Gold verschwindet viel langsamer. — Mit Kobaltoxydhydrat: Da Gold wird matt, kupferroth, verschwindet aber nicht völlig. — Mit Nickeloxydulhydrat: Das Gold wird blaugrau, verschwindet bald völlig. — Mit Kupferfeile: Das Gold bleibt unverändert. — Die meisten mit den schwerern Metalloxyden erhaltenen Verbindungen scheiden beim Schmelzen mit Borax das Gold metallisch aus, während sich das andere Oxyd im Borax löst. J. A. Buchner (*Repert.* 29, 1).

2. Aus neutraler und saurer Goldlösung wird durch viele desoxydirende Stoffe: zum Theil erst im Lichte oder in der Wärme, ein purpurrother Körper gefällt, welcher theils das purpurne Oxyd für sich, theils eine Verbindung desselben mit dem unveränderten oder veränderten fällenden Körper ist. s. die Reactionen des wässrigen Dreifach-Chlorgoldes.

In dieser rothen Form geht das Gold auch in die Glasflüsse über.

Proust, Buisson, Figuier u. A. sehen den purpurnen Körper als höchst fein vertheiltes Gold an, zu welcher Vertheilung die Gegenwart fremdartiger Körper beitrage. Aber, Alles zusammengehalten, ist es wahrscheinlicher, mit Berzelius Sauerstoff in dieser rothen Form anzunehmen. Ob nun dieses rothe Oxyd zwischen dem Oxydul und Oxyd liegt, oder ob es vielleicht mit dem Oxydul identisch ist, dem wenigstens Figuier eine ähnliche, die violette, Farbe zuschreibt, bleibt der Entscheidung durch neue Versuche vorbehalten.

B. *Goldoxyd.* AuO^3.

Peroxyde d'or, Acide aurique. — *Bildung.* Wasser und die meisten Säuren, namentlich Schwefelsäure, zeigen keine oxydirende Wirkung auf das Gold. Es wird in Oxyd verwandelt und als solches gelöst durch wässriges Chlor, durch rauchende Salpetersäure und durch die mit Salzsäure verbundene Salpeter- und Chrom-Säure; auch wird es schwach oxydirt durch glühenden Salpeter.

Darstellung. 1. Wässriges Dreifach-Chlorgold, frei von überschüssiger Salzsäure, wird durch einen starken Ueberschuss von Kali in der Wärme zersetzt. Oberkampf. Dieser Niederschlag beträgt wenig und enthält Kali. Pelletier. — 2. Man sättigt dieselbe Lösung genau mit kohlensaurem Natron, und kocht so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Um noch den Rest des Oxyds aus dem Filtrat zu erhalten, so dass die Flüssigkeit ganz entfärbt wird, übersättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, und neutralisirt sie dann in der Hitze mit Schwefelsäure. Figuier. — 3. Man fällt dieselbe [660] Lösung kochendheifs mit Barytwasser, und entzieht dem gefällten und gesammelten Goldoxyd-Baryt durch Salpetersäure den Baryt. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 44, 179). Der Baryt ist schwierig vollständig zu entziehen. Pelletier. ⌈Man vermischt eine wässrige Lösung von Chlorgold, das durch wiederholtes Eindampfen und Wiederauflösen möglichst von überschüssiger Säure befreit ist, mit Kalilauge, bis die Lösung stark alkalisch ist, setzt Chlorbaryum hinzu, bis der zuerst gelbe Niederschlag weifs zu werden beginnt, kocht den Niederschlag von Goldoxyd-Baryt einige Minuten lang mit verdünnter Salpetersäure, wäscht das dadurch ausgeschiedene Goldoxyd vollständig aus und trocknet im Dunkeln, Figuier (*N. J. Pharm.* 12, 401). W.⌉ — 4. Man erwärmt dieselbe Lösung mit überschüssiger Bittererde oder Zinkoxyd, und entzieht die Bittererde oder das Zinkoxyd, welche sich mit dem abgeschiedenen Goldoxyd vereinigt haben, durch concentrirte Salpetersäure. Pelletier. — ⌈5. Man versetzt die Chlorgoldlösung mit Kali bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, kocht eine Viertelstunde lang, wobei die dunkelbraune Lösung allmälig gelb wird, setzt Schwefelsäure in geringem Ueberschufs hinzu und wäscht den entstandenen Niederschlag so lange mit Wasser, bis das Waschwasser Barytsalze nicht mehr fällt. — Der erste Zusatz von Kali verwandelt das Dreifach-Chlorgold in Goldoxyd-Chlorgold, welches darauf mit Kali eine lösliche Verbindung bildet; wird diese Lösung kalt mit einer Säure versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Goldoxyd-Chlorgold, der von Goldoxyd sich dadurch unterscheidet, dass er sich langsam aber vollständig in reinem Wasser löst. Nur durch anhaltendes Kochen verwandelt die Verbindung von Goldoxyd-Chlorgold sich in Goldoxyd-Kali, wobei die angegebene Farbenveränderung vorgeht. — Das so erhaltene Goldoxyd ist nicht ganz frei von Kali, selbst nach längerem Auswaschen. Durch starke Salpetersäure kann es vollständig davon befreit werden, durch die es leicht gelöst wird; man verdunnt die Lösung mit Wasser, wodurch es sogleich wieder ausgefällt wird und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 378). W.⌉

Eigenschaften. Braunschwarzes Pulver, oder braune Masse von muschligem Bruche.

			Berzelius.	Javal.	Oberkampf.	Richter.	Proust.
Au	199	89,24	89,225	89,35	90,9	79,71	92,1
3O	24	10,76	10,775	10,65	9,1	20,29	7,9
AuO^3	223	100,00	100,000	100,00	100,0	100,00	100,0

($Au^2O^3 = 2 . 1243{,}013 + 300 = 27086{,}026$. Berzelius.)

Zersetzt sich im Licht, oder bei anfangender Glühhitze in Gold und in Sauerstoffgas. Tritt an Pflanzensäuren und viele andere Stoffe seinen Sauerstoff ab. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Goldoxydul und goldsaures Kali. Figuier.

[Zersetzt sich mit Hydriodsäure, indem Ioddämpfe entweichen und Gold ausgeschieden wird. Salzsäure, Hydrobromsäure lösen es ohne Zersetzung. Fremy. W.]

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Goldoxydhydrat.* — 1. Man mischt die, keine freie Säure haltende, wässrige Lösung des Dreifach-Chlorgoldes mit nur so viel Kali, dass dieses kaum zur Sättigung der Salzsäure hinreicht, und wäscht den erst nach einigen Stunden erscheinenden rothgelben Niederschlag erst mit kochendem Wasser, dann, zur Entziehung von anhängendem Kali und Chlorgold, mit verdünnter Salpetersäure wiederholt aus. Pelletier. — 2. Man verfährt, wie bei der Darstellung des Goldoxyds (4), und wäscht den Niederschlag, statt mit concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter aus. Pelletier. — Erscheint nach dem Trocknen in freier Luft, was langsam erfolgt, kastanienbraun. — Verliert durch Trocknen bei 100°, dessgleichen bei der Behandlung mit wässrigem Kali sein Wasser, und wird unter Volumverminderung zu schwarzem Oxyd, von dem jedoch ein Theil zu Metall reducirt ist. Wird durch Digestion mit weingeistigem Kali zu sehr zarten, glänzenden (in der Miniaturmalerei anwendbaren) Goldschuppen reducirt. Gänzlich in Salzsäure löslich. Pelletier,

Der gelbe Niederschlag, welchen Oberkampf beim Vermischen des wässrigen nicht sauren Dreifach-Chlorgoldes mit einer unzureichenden Menge eines fixen Alkali's erhielt, und welcher, sofern er durch wässriges Kali, unter Verlust von Salzsäure, in schwarzes Oxyd verwandelbar war, für *basisch-salzsaures Goldoxyd*, oder für *basisch-salzsaures Goldoxyd-Kali* angesehen wurde, ist nach Pelletier Goldoxydhydrat, dem etwas durch kochendes Wasser und durch Salpetersäure zu entziehendes Dreifach Chlorgold anhängt.

Hiermit scheint der von Vauquelin beim Erwärmen der sauren Goldlösung mit reinem oder kohlensaurem Kali erhaltene Niederschlag übereinzukommen. Derselbe war im frischen Zustande locker und röthlichgelb, glich nach dem Trocknen getrocknetem Blut, gab ein pomeranzengelbes [661] Pulver, schmeckte herb metallisch, erregte Speichelfluss, theilte dem Wasser etwas Goldoxyd mit, durch Eisenvitriol fällbar, zuerst neben Salzsäure, später ohne diese (nach Pelletier, sofern etwas anhängendes Goldoxydkali sich dem Wasser mittheilte), und zeigte sich in überschüssigem Kali, nicht in kohlensaurem Kali, mit Rücklassung eines braunen oder blauen Pulvers [metallischen Goldes?] löslich.

b. Mit Säuren bildet es die *Goldoxydsalze.* Die Affinität des Oxyds zu den meisten Säuren ist gering, so dass das Oxyd z. B. nicht mit Kohlen-, Borax- und Phosphor-Säure, und nur mit sehr überschüssiger concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure Lösungen bildet, in denen es sehr lose gebunden ist; auch lässt sich kaum eine Verbindung mit Pflanzensäuren darstellen, da sie das Goldoxyd leicht reduciren. Die bis jetzt bekannten Goldsalze sind gelb, ins Röthliche, schmecken

herb und ätzend, und wirken giftig. Sie hinterlassen in der Hitze metallisches Gold, und werden durch die meisten Metalle, durch Eisenvitriol u. s. w. metallisch gefällt. — Die übrigen Reactionen s. bei *wässrigem Dreifach-Chlorgold.*

c. Mit den Alkalien und einigen Erden.

C. *Goldsäure.* AuO^5?

Acide peraurique. — Durch längeres Kochen des Goldoxyds mit wässrigem Kali erhält man unter Ausscheidung von Goldoxydul ohne alle Gasentwicklung eine Lösung von goldsaurem Kali und etwas Goldoxydkali, aus welcher durch Schwefel- oder Salpeter-Säure zuerst unter Entwicklung von kohlensaurem, aber nicht von Sauerstoff-Gas das Goldoxyd gefällt wird; die hiervon schnell abfiltrirte, noch lebhaft gelbe Flüssigkeit zersetzt sich schon bei 60 bis 65° in einigen Augenblicken, färbt sich grün, trübt sich, und setzt unter Bildung sehr kleiner Gasblasen Gold ab. — Wenn man neutrale Chlorgoldlösung so lange mit überschüssigem Kali kocht, bis sich viel Goldoxydul ausgeschieden hat, hierauf durch salzsauren Baryt, dann durch Barytwasser fällt, so entsteht ein erst gelber, dann grünlicher Niederschlag. Zersetzt man diesen durch Schwefelsäure, so bleibt Goldoxyd beim schwefelsauren Baryt, und die Flüssigkeit hält Goldsäure. Hiernach zerfallen 2 At. AuO^3 beim Kochen mit Kali in 1 At. AuO und 1 At. AuO^5. FIGUIER.

Gold und Phosphor.

Phosphor-Gold. — a. Durch Schmelzen des Goldes mit Phosphorglas und Kohlenstaub erhält man eine blassgelbe, brüchige Masse, von körnigem Bruche, welche 4 Th. Phosphor auf 100 Gold enthält. PELLETIER.

b. Durch Erhitzen des fein vertheilten Goldes mit Phosphor in einer zugeschmolzenen luftleeren Glasröhre erhielt EDMUND DAVY eine graue, metallglänzende Masse, welche 14 Proc. (1 At.) Phosphor enthielt, der sich bei geringer Erhitzung verflüchtigte.

⌈c. Bei gelindem Erhitzen von Gold in Phosphordampf entsteht eine graue Verbindung von 6,67 spec. Gew. SCHRÖTTER.

			SCHRÖTTER.
2Au	398	80,32	79,77
3P	96	19,68	20,23
Au^2P^3	494	100,00	100,00

Wird die Verbindung etwas stärker erhitzt, als zu ihrer Bildung nöthig ist, so entweicht wieder aller Phosphor. Von Salpetersäure wird der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt und das Gold bleibt metallisch zurück. Salzsäure greift sie nicht an. L.⌉

Lässt man ein Uebermaafs von Phosphorwasserstoffgas durch wässriges salzsaures Goldoxyd streichen, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher nichts Metallisches zeigt, und durch Schlämmen kein Gold liefert. — Er dampft nicht an der Luft und scheint sich an ihr nicht zu verändern; an derselben erhitzt, verbrennt dessen Phosphor; durch Salpetersalzsäure wird er in salzsaures Goldoxyd und in Phosphorsäure verwandelt; das salzsaure Goldoxyd zersetzt er gleich dem [662] Phosphor. OBERKAMPF. — Nach H. ROSE (*Pogg.* 14, 184) besteht der durch Phosphorwasserstoffgas erhaltene Niederschlag aus metallischem Golde.

Gold und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelgold.* — Man leitet durch siedende Chlorgoldlösung Hydrothiongas. Hierbei wird ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt, und es fällt ein schwarzbraunes Pulver von dunkelgelbem Strich nieder, welches 92,97 Gold auf 7,03 Schwefel hält. BERZELIUS. ⌈Nach LEVOL (*N. Ann. Chim. Phys.*) ist dieser Niederschlag reines Gold. L.⌉

B. *Dreifach-Schwefelgold.* — Das Gold lässt sich nicht mit dem Schwefel zusammenschmelzen. — 1. Man fällt Chlorgoldlösung in der Kälte durh Hydrothion oder ein Hydrothion-Alkali. — Schwarzer Niederschlag. — 2. Man schmelzt überschüssiges Gold mit Fünffach-Schwefelkalium, löst in Wasser, und fällt durch eine Säure das Schwefelgold in dunkelgelben Flocken, die beim Trocknen braun werden. BERZELIUS.

			OBERKAMPF.	FELLENBERG.	BUCHOLZ.
Au	199	80,57	80,39	81,48	82
3S	48	19,43	19,61	18,52	18
AuS^3	247	100,00	100,00	100,00	100

Verwandelt sich bei sehr geringer Hitze unter Verdampfung des Schwefels in Gold. OBERKAMPF. — Zersetzt sich, in einem Strom von Chlorgas mäfsig erwärmt, in Chlorschwefel und metallisches Gold. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 71). — Verwandelt sich, 2 Tage unter der überschüssigen Goldlösung, aus der er gefällt wurde, verweilend, in Gold und Schwefelsäure. JACQUELAIN (*Compt. rend.* 14, 642). — Löst sich in wässrigem Schwefelkalium zu Schwefel-Goldkalium auf; in wässrigem Kali nur theilweise (zu Schwefelgoldkalium und zu unterschwefligsaurem Kali, BERZELIUS), während metallisches Gold zurückbleibt. OBERKAMPF. Seine Bestandtheile lassen sich nach OBERKAMPF nicht durch Schlämmen trennen, also ist dieser Niederschlag keineswegs mit PROUST als ein Gemenge von Gold und Schwefel zu betrachten.

⌈Nach LEVOL ist der nach 1 erhaltene Niederschlag Zweifach-Schwefelgold, welches erst bei 140° vollkommen wasserfrei wird. L.⌉

C. *Schwefelsaures Goldoxyd.* — Das Goldoxyd löst sich ein wenig in kaltem Vitriolöl auf. — Gelbe, sehr saure Flüssigkeit, welche bei geringem Erhitzen oder bei Wasserzusatz metallisches Gold fallen lässt. PELLETIER.

D. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelgold.* — $AuS^3,3CS^2$. — Chlorgoldlösung bildet mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium ein trübes Gemisch, aus dem sich unter langsamer Klärung ein graubrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag absetzt; dieser entwickelt bei der Destillation Schwefel und lässt Gold, durch Kohle geschwärzt. BERZELIUS.

Das Gold lässt sich durch Erhitzen nicht mit Selen vereinigen.

[663] Gold und Iod.

A. *Einfach-Iodgold.* — Iod wirkt nicht merklich auf das Gold, Hydriod gar nicht. — 1. Man lässt wässriges Hydriod auf Goldoxyd einwirken. Es werden unter Wasserbildung $^2/_3$ des Iods frei. $AuO^3 + 3HJ = AuJ + 3HO + 2J$. PELLETIER. — 2. Man fällt neutrale Chlorgoldlösung durch, in

richtigem Verhältnisse zugefügtes wässriges Iodkalium. Auch hierbei werden $^{2}/_{3}$ des Iods frei, welche durch Erhitzen des Gemisches verjagt werden. $AuCl^3 + 3KJ = AuJ + 3KCl + 2J$. PELLETIER. — Man fügt zur neutralen Goldlösung nach und nach in kleinen Mengen unter Umrühren wässriges Iodkalium, so lange als die Flüssigkeit noch dadurch gefällt wird. Wenn man sich dem Puncte der vollständigen Fällung nähert, erfolgt röthliche Färbung der Flüssigkeit, und man darf dann das Iodkalium nur noch tropfenweise zufügen. Ein Ueberschuss desselben löst wieder vom Niederschlage auf, unter dunkler Färbung der Flüssigkeit. Daher hat man das richtige Verhältniss genau zu treffen. (Statt Iodkalium dient auch Hydriod oder wässriges Iodeisen, welches letztere, wenn es frisch bereitet ist, den Vorzug vor dem Iodkalium hat, da dieses oft freies Alkali hält; aber auch bei ihm ist ein Ueberschuss, welcher den Niederschlag lösen würde, zu vermeiden.) Man wäscht den Niederschlag mit Wasser durch mehrmaliges Subsidiren und Decanthiren, bis alles Chlorkalium entzogen ist, bringt ihn aufs Filter; breitet dieses nach dem Abfliefsen des Wassers auf Papier aus, und befreit den Niederschlag von beigemengtem Iod durch 3- bis 4-tägiges Trocknen in einer Darre bei 30 bis 36°, wobei man die Oberfläche des Niederschlags 2mal täglich erneuert. Bei dieser Temperatur entweicht blofs das freie Iod, aber auch in längerer Zeit kein gebundenes. Sucht man dagegen das freie Iod durch Kochen des Niederschlags mit Wasser, oder durch längeres Waschen mit Weingeist zu entfernen, so wird ein Theil des Einfach-Iodgoldes zersetzt, so dass sich freies Gold beimengt; nur kurzes Waschen mit Weingeist, hierauf mit Wasser, ist zulässig. FORDOS (*J. Pharm.* 27, 653; auch *Repert.* 75, 344). — Erhitzt man die mit etwas überschüssigem Iodkalium versetzte Goldlösung, so nimmt der grüngelbe Niederschlag ab, und beim Erkalten entstehen kleine glänzende goldgelbe Krystallschuppen, denen des Iodblei's ähnlich, welche aber nur 33,96 bis 34,43 Proc. Iod halten, weil das sich im Anfange des Erkaltens Ausscheidende und den Krystallen Beimengende fast reines Gold ist, nur 0,1 Proc. Iod haltend. JOHNSTON. — Bei Ueberschuss der Goldlösung erhält man ein blaugraues Gemenge von Einfach-Iodgold und Iod, welches [nach der Reinigung vom freien Iod?] 34,93 Proc. Iod hält. JOHNSTON. — Man kann auch mäfsig verdünnte, ganz normale Chlorgoldlösung durch behutsam zugesetztes, ganz neutrales Hydriod-Ammoniak fällen, hierauf zu 3 Maafsen des Gemisches 1 Maafs Weingeist setzen, nach einigen Stunden decanthiren, und den schwarzen Niederschlag durch Waschen mit Weingeist vom beigemengten Iod befreien, so bleibt halbkrystallisches, fast weifses Iodgold. MEILLET (*J. Pharm.* 27, 665). — 3. Man übergiefst Einfach-Chlorgold mit wässrigem Iodkalium, wäscht den Niederschlag auf dem Filter und trocknet ihn in kalter Luft. JOHNSTON. — 4. Man kocht höchst fein vertheiltes Gold mit wässrigem Hydriod unter öfterem Zusatz von etwas Salpetersäure, welche jedoch nicht in dem Verhältniss zugefügt werden darf, dass alles Hydriod zersetzt wird, und filtrirt noch heifs die erhaltene Lösung des Iodgoldes in wässrigem Hydriod; ein Theil des Einfach-Iodgoldes scheidet sich beim Erkalten als citronengelbes Krystallmehl ab; ein anderer, als graugelbes Pulver, beim Kochen [664] der übrigen Flüssigkeit mit Salpetersäure bis zur Zersetzung des Hydriods, dessen niederfallendes Iod durch längeres Kochen verflüchtigt wird. PELLETIER. — FORDOS zieht vor, das Iod, wie oben, in der Darre verdunsten zu lassen.

Eigenschaften. Citronengelbes, glänzendes Krystallpulver (nach (4) durch Salpetersäure gefällt, grüngelb). PELLETIER. Nach (3) blassgrünes Pulver. JOHNSTON. Die grüngelbe Färbung zeigt in der Regel freies Gold an. FORDOS. Nach (2), durch Krystallisiren aus der heifsen Flüssigkeit erhalten, glänzende goldgelbe Schuppen. JOHNSTON. — Geruchlos; anfangs geschmacklos, nach längerem Verweilen auf der Zunge, in Folge der Zersetzung durch den Speichel, Geschmack äufsernd. FORDOS.

			Fordos.	Johnston.	Pelletier.
Au	199	61,23	61,13	61,15	66
J	126	38,77	38,87	38,85	34
AuJ	325	100,00	100,00	100,00	100

Fordos untersuchte die nach (2) dargestellte Verbindung, nach 14tägigem Trocknen in einer Luft- und Kalk-haltenden Glocke. — Johnston untersuchte das nach (3) erhaltene blassgrüne Pulver, welches hiernach, seiner grünen Färbung ungeachtet, kein freies Gold hält. — Pelletiers Iodgold war nach (4) bereitet, und hielt ohne Zweifel freies Gold.

Zersetzungen. Das Einfach-Iodgold, bei gewöhnlicher Temperatur in einer Flasche längere Zeit aufbewahrt, färbt sich immer stärker schmutzig-grüngelb, und vergoldet die Wandungen unter Entwicklung von Iod, welches den Kork zerfrifst; in einer Darre bei 30 bis 35° hält es sich ziemlich lange; bei 50 bis 60° zersetzt es sich rascher, und bedeckt sich in einigen Tagen mit Gold; in einem Strom trockner Luft auf 70° erwärmt, erhält es schon in 3 Stunden einen Goldüberzug; bei 120° zersetzt es sich sogleich vollständig in Gold und Ioddampf. Fordos. — Die nach (2) aus der heifsen Lösung erhaltenen Krystallschuppen (III, 661) verlieren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Tagen 9 Proc. Iod; sie entwickeln bei 66° etwas Iod, bei 110° fast alles, und bei 204° noch das letzte Procent. Johnston. — Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure, welche in der Kälte ohne Wirkung sind, bewirken beim Kochen die Scheidung in Ioddampf und Gold; diese Zersetzung ist blofs der Wirkung der Wärme zuzuschreiben. Pelletier, Fordos. Salzsäure zeigt schon bei 70° eine röthliche Färbung. Fordos. — Brom zersetzt das Iodgold sogleich, und gibt mit Wasser eine pomeranzengelbe Lösung, wohl von Dreifach-Bromgold. Fordos. — Chlorgas (nicht wässriges Chlor) bewirkt augenblickliche Zersetzung, und gibt bei Gegenwart von wenig Wasser eine Lösung von Dreifach-Chlorgold. Fordos. — Eisen gibt bei Gegenwart von Wasser wässriges Iodeisen und Gold. Fordos. — Kalilauge scheidet sogleich das Gold ab, unter Bildung von Iodkalium und iodsaurem Kali. Pelletier, Fordos. — Auch viele organische Verbindungen scheiden das Gold ab. Die Wirkung des Weingeistes beginnt erst in einigen Stunden, um so langsamer, [665] je verdünnter er ist, und ist erst in einigen Tagen beendigt. Aether scheidet das Gold schneller ab, behält aber immer ein wenig davon gelöst. Mit dem Iodgold zusammengeriebenes Fett wirkt in 1 Tag zersetzend; Speichel färbt sich damit allmälig braunviolett; Zucker gibt damit ein gelbes Gemeng, welches sich bald schmutziggelb färbt. Gummi hindert im Gegentheil die freiwillige Zersetzung des Iodgoldes. Fordos. — Wässriges Hydriod bildet unter Ausscheidung von ungefähr $^2/_3$ des Goldes die rothbraune Lösung C. Eben so scheiden wässriges Iodkalium oder Iodeisen $^2/_3$ des Goldes ab, während eine Verbindung von Dreifach-Iodgold mit dem basischeren Iodmetalle entsteht. Wässriger Salmiak und Kochsalz wirken selbst bei 35° nur schwach ein. Fordos.

B. *Dreifach-Iodgold.* — Fügt man die normale Lösung des Dreifach-Chlorgoldes allmälig zu wässrigem Iodkalium, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und gibt einen dunkelgrünen Niederschlag von AuJ^3, der sich beim Schütteln wieder löst. Doch bleibt leicht etwas Gold ungelöst, während die Flüssigkeit freies Iod hält, weil wegen der leichten Zersetzbarkeit des AuJ^3 etwas AuJ niederfällt, bei dessen Wiederauflösung in Iodkalium Gold ausgeschieden wird. Nachdem zu der Lösung von 4 At. Iodkalium 1 At. Dreifach-Chlorgold gefügt ist, so erzeugt noch mehr Drei-

fach-Chlorgold unter Entfärbung der Flüssigkeit einen bleibenden dunkelgrünen Niederschlag von Dreifach-Iodgold, weil hierdurch das zuerst gebildete Dreifach-Iodgoldkalium zersetzt wird. $4KJ + AuCl^3 = 3KCl + KJ,AuJ^3$. Ferner: $3(KJ,AuJ^3) + AuCl^3 = 3KCl + 4AuJ^3$. — Der Niederschlag lässt sich ohne bedeutende Zersetzung waschen, aber beim Trocknen verliert er viel Iod. Bei gewöhnlicher Temperatur wird er an der Luft allmälig zu gelbem Einfach-Iodgold, dann zu reinem Gold. Auch durch Alkalien und Erden wird das Dreifach-Iodgold zersetzt. — Es ist mit wässrigem Hydriod und mit basischeren Iodmetallen verbindbar, mit letzteren zu einer Reihe von sehr dunkelgefärbten Iodsalzen. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 9, 266).

Au	199	34,49
3J	378	65,51
AuJ^3	577	100,00

C. *Wässriges Hydriod-Dreifach-Iodgold* oder *saures Hydriod-Goldoxyd*. — 1. Man löst fein vertheiltes Gold in mit Iod versetztem wässrigen Hydriod. PELLETIER. — 2. Man löst Dreifach-Iodgold in wässrigem Hydriod. JOHNSTON. — 3. Man löst Einfach-Iodgold in wässrigem Hydriod, wobei Abscheidung von Gold. FORDOS. — Die dunkelrothbraune Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten kleine schwarze Säulen, die sich an der Luft, wohl durch Verlust von Iod, schön purpurn färben. JOHNSTON. Ob die Säulen Dreifach-Iodgold sind, oder Hydriod-Dreifach-Iodgold, wurde nicht untersucht. — Auch FORDOS erhielt beim Verdunsten der Lösung in der Darre einige Nadeln. — Ammoniak fällt aus der Lösung eine verpuffende Verbindung. s. Gold und Stickstoff.

[666] D. *Iodsaures Goldoxyd*. — Iodsäure und iodsaures Kali geben mit salzsaurem Goldoxyd einen gelben, in viel Wasser löslichen Niederschlag. PLEISCHL.

Gold und Brom.

Dreifach-Bromgold. — Das Gold löst sich langsam in wässrigem Brom zu einer Flüssigkeit, welche thierische Stoffe violett färbt, und bei deren Verdunsten gelbes Bromgold bleibt, welches beim Erhitzen in Bromdampf und Gold zerfällt. BALARD. — Die Lösung erfolgt reichlich, mit rother Farbe, und beim Abdampfen bleibt grauschwarzes Bromgold, welches beim Glühen 50 Proc. Gold lässt. Das Bromgold löst sich leicht in Wasser zu einer dunkelscharlachrothen Flüssigkeit, welche die Reactionen der Chlorgoldlösung zeigt und scharlachrothe Krystalle liefert. 1 Th. dieser Krystalle färbt 5000 Th. Wasser noch merklich. LAMPADIUS (*Schw* 50, 377). — Hydrobrom bildet mit Chlorgoldlösung ein dunkelrothes Gemisch von wässrigem Bromgold und freier Salzsäure; denn diese lässt sich abdestilliren, und das Bromgold lässt sich aus dem Gemisch durch Aether ausziehen. WILSON (*Athenaeum* 1839, 674; Ausz. *Jahresbericht* 20, 108). — Das Bromgold gibt mit basischeren Brommetallen dunkelrothe Salze, BONSDORFFS *Bromoaurate*.

Gold und Chlor.

A. *Einfach-Chlorgold*. — Dreifach-Chlorgold wird in einer Porcellanschale auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren bis zum

Schmelzpuncte des Zinns erhitzt, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. — Gelbweifs. BERZELIUS.

Berechnung nach BERZELIUS.

Au	199	84,9
Cl	35,4	15,1
AuCl	234,4	100,0

Zersetzt sich in etwas stärkerer Hitze in Gold und Chlorgas; — durch Wasser, besonders schnell durch kochendes, in sich lösendes Dreifach-Chlorgold und zurückbleibendes Gold, und zwar im Dunkeln langsam, im Lichte schneller, beim Kochen fast augenblicklich; durch wässriges Kali in Oxydul und in wässriges Chlorkalium. BERZELIUS.

Wasserstoffgas, längere Zeit durch die neutrale Chlorgoldlösung geleitet, färbt dieselbe ohne Bildung eines Niederschlags schön purpurroth. Die Flüssigkeit setzt bei langem Stehen etwas Gold ab, und verwandelt sich beim Erhitzen sogleich unter Absatz von Gold in die gelbe Chlorgoldlösung. OBERKAMPF. — BUISSON erhielt beim Durchleiten von Wasserstoffgas durch die Goldlösung einen braunen Niederschlag. PROUST und SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 65, 268) erhielten weder Röthung noch Fällung. Auch bei einem von mir angestellten Versuche mit gereinigtem Wasserstoffgase im Tageslichte wurde zwar ein wenig Gold gefällt, aber keine Farbenänderung der Lösung bewirkt.

B. *Dreifach-Chlorgold.* — Blattgold, in Chlorgas erwärmt, nimmt es ohne Feuerentwicklung auf. — Goldblättchen und durch Fällung erhaltenes fein vertheiltes Gold löst sich [667] [bei Luftzutritt?] in erwärmter Salzsäure. PROUST. — Das Gold löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässrigem Chlor, in Gemischen der Salpetersäure mit Salzsäure, Salmiak, oder Kochsalz und in Gemischen der Salzsäure mit einem salpetersauren Salz, oder Chromsäure. Formel für die Auflösung in Salpetersalzsäure, wenn man die Bildung von wässrigem Chlorgold annimmt: $Au + NO^5 + 3HCl = AuCl^3 + 3HO + NO^2$; wenn man die Bildung von dreifach-salzsaurem Goldoxyd annimmt: $Au + NO^5 + 3HCl = AuO^3,3HCl + NO^2$. — Die Lösung in Salpetersalzsäure, welche noch viel freie Salz- und Salpeter-Säure enthalten kann, die *saure Chlorgoldlösung*, verliert diese Säuren nebst dem Wasser beim Abdampfen etwas über 100° bis zur Trockne; das zurückbleibende Dreifach-Chlorgold ist jedoch gleichzeitig mit etwas unverdampfter freier Säure und mit etwas Einfach-Chlorgold gemengt, welches beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. BERZELIUS. Selbst wenn man nicht ganz zur Trockne abdampft, kann etwas Einfach-Chlorgold entstehen. Die Verflüchtigung des Chlors aus dem Dreifach-Chlorgolde erfolgt nämlich beinahe so leicht, wie die Verflüchtigung der freien Säure. BERZELIUS.

Dunkelrubinrothe oder rothbraune Masse, sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler färbend. BERZELIUS.

Berechnung nach BERZELIUS.

Au	199	65,20
3Cl	106,2	34,80
$AuCl^3$	305,2	100,00

Verliert noch weit unter der Glühhitze 2 At. Chlor und lässt Einfach-Chlorgold, welches bei stärkerem Erhitzen zu schwammigem Gold wird. — Es löst sich in Wasser; es liefert mit basischeren Chlormetallen rothgelbe Chlorsalze, die *Chloroaurate* BONSDORFFS; es löst sich in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen, die jedoch allmälig reducirend wirken.

Wässriges Dreifach-Chlorgold, oder *dreifach-salzsaures Goldoxyd*. — *Normale Chlorgoldlösung*. — Hierunter ist die Lösung des reinen Dreifach-Chlorgoldes in Wasser zu verstehen, welcher also keine freie Salzsäure (oder Salpetersäure) beigemischt ist. — Da das durch Abdampfen erhaltene Dreifach-Chlorgold etwas freie Säure beigemischt zu enthalten pflegt, so lässt sich die ganz normale Chlorgoldlösung blofs durch Auskochen des Einfach-Chlorgoldes mit Wasser erhalten. Berzelius. — Die Lösung ist im concentrirten Zustande braunroth, im verdünnten rothgelb. Sie röthet Lackmus.

C. *Salzsaures Dreifach-Chlorgold*. — Die Lösung des Goldes in Salpetersalzsäure, mit einem Ueberschuss von Gold und Salzsäure bereitet, so dass alle Salpetersäure zersetzt wird, gesteht beim Abdampfen und Erkälten zu einer aus Blättern bestehenden Krystallmasse von bitterlich herbem, nicht metallischen Geschmack. Proust. Sie liefert hellgelbe lange 4seitige Säulen und abgestumpfte Oktaeder. Thomson (*System*). Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Salzsäure und Chlor, und lassen ein Gemenge von Dreifach- und Einfach-Chlorgold. Berzelius. Sie zerfliefsen an der [668] Luft, Proust; sie sind in Wasser nicht ganz so löslich, wie das Dreifach-Chlorgold, Berzelius. — Dampft man die Lösung des Goldes in Salpetersalzsäure im Wasserbade Tage lang ab, so bleibt sie flüssig, gesteht aber beim Erkalten zu einer Krystallmasse.

Saure Chlorgoldlösung. — *Gewöhnliche Goldlösung*. — Die rothgelbe normale Lösung färbt sich bei Salzsäurezusatz sogleich blasser gelb. Berzelius. Wird am reinsten erhalten durch Auflösen der oben beschriebenen Krystalle in Wasser; mit überschüssiger Salzsäure gemischt, beim Erhitzen von überschüssigem Gold mit Salpetersalzsäure, zu welcher man noch so lange Salzsäure fügt, als sich salpetrige Dämpfe entwickeln. Ohne diese Vorsicht bleibt zugleich unzersetzte Salpetersäure beigemischt. Wurde Salzsäure mit Salpeter angewandt, so hält die Lösung zugleich Chlorkalium; und bei Anwendung von Salpetersäure mit Salmiak oder Kochsalz hält sie zugleich salpetersaures Ammoniak oder Natron. Auch die wässrige Lösung von Kochsalz, Salpeter und Alaun löst das Gold; dieses war das *Menstruum sine strepitu* der Alten. — Die Lösung ist citronengelb ins Pomeranzengelbe; sie schmeckt herb und bitter, und färbt die Haut bei Lichteinwirkung purpurroth.

Folgendes sind die *Reactionen der normalen Goldlösung* und der *sauren Goldlösung:* In Fällen, in welchen die Natur der Goldlösung vom Beobachter nicht angegeben wurde, ist diese schlechtweg Goldlösung genannt.

Viele Stoffe reduciren daraus metallisches Gold oder das purpurne Oxyd: Die normale Lösung, in sehr verdünntem Zustande in einer verschlossenen Flasche 3 Jahre lang in den Schatten gestellt, setzt viele zarte Goldflittern ab. Basseyre (*Ann. Chim. Phys.* 54, 46). Die saure hält sich unverändert. Die normale, an der Luft verdunstend, setzt etwas Gold an die Wandungen ab; auch in einem Gefäfse aufbewahrt, welches mit Stickgas gefüllt ist, setzt sie etwas Gold ab. Also wirkt der Stickstoff reducirend. Fischer (*Pogg.* 17, 137). — Hindurchgeleitetes Wasserstoffgas färbt die normale Lösung roth. Oberkampf. vgl. (III, 664). — Phosphor schlägt aus der normalen und der sauren Lösung in kurzer Zeit das Gold als eine, den Phosphor überziehende, gelbe ductile Haut nieder. — Unterphosphorige Säure, Dulong, und phosphorige Säure

fällen das Gold aus beiden Lösungen schnell als metallisches Pulver. Mit der Goldlösung auf Papier gemachte Schriftzüge in einer Luft und Phosphor haltenden Flasche werden metallisch. GROTTHUSS. — Phosphorwasserstoffgas fällt aus der Goldlösung metallisches Gold. H. ROSE (*Pogg.* 14, 184). — Nach OBERKAMPF färbt Phosphorwasserstoffgas die Lösung erst braun, dann purpurn, und fällt, unter Bildung von Phosphorsäure, metallisches Gold, aber wenn es im Ueberschuss einwirkt, auch Phosphorgold. Letzteres ist nach H. ROSE nicht der Fall. — Schwefel wirkt auf die kalte Goldlösung nicht ein; in der heifsen wird er mit Goldadern durchzogen. FISCHER (*Pogg.* 12, 505). — Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien reduciren die Goldlösung in der Kälte sogleich, so dass sie das Licht mit bläulicher Farbe durchfallen lässt; beim Kochen [669] scheidet sich das Gold als braunes Pulver ab. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). Die schweflige Säure wird hierbei zu Schwefelsäure. JACQUELAIN. Die Reduction erfolgt auch bei grofser Verdünnung, nur nicht bei sehr überwiegender Salzsäure, selbst wenn man diese durch Ammoniak abstumpft. WACKENRODER (*J. pr. Chem.* 18, 295). — Selen wirkt blofs auf die heifse Goldlösung und erhält einen Ueberzug von Gold, welcher die weitere Einwirkung hindert. FISCHER. — Stickoxydgas und der Dampf der rauchenden Salpetersäure reducirt aus der normalen und der sauren Lösung das Gold. Jede Blase des Stickoxydgases wird von Gold eingehüllt, und bald ist alles Metall gefällt. FISCHER (*Pogg.* 17, 137). Auch salpetrigsaures Kali fällt das Gold aus der sauren Lösung rasch und vollständig. Schwächer wirkt Salpeter, einige Zeit in Fluss erhalten. FISCHER (*Pogg.* 17, 480). — Die meisten unedlen Metalle, so wie Quecksilber, Silber, Palladium und Platin fällen das Gold, theils metallisch als braunes Pulver, oder als vergoldenden Ueberzug, theils als Purpur, welcher eine Verbindung des purpurnen Goldoxyds (III, 656) mit dem Oxyde des andern Metalls sein möchte. — *Mangan* reducirt aus der Goldlösung das Gold sehr schwach. FISCHER. [Wegen Kohlenstoffgehalts?] — *Arsen* fällt das Gold rasch metallisch. FISCHER. Es gibt einen Purpur. LESAGE. — *Antimon*, welches sehr langsam wirkt, wird in der Goldlösung vergoldet. FISCHER. Es erzeugt einen Purpur. LESAGE. — *Tellur* bekleidet sich mit Gold, wodurch die weitere Wirkung, selbst in der Wärme, gehemmt wird. FISCHER (*Pogg.* 12, 503). — *Wismuth* fällt das Gold schon in einigen Stunden vollständig und wird vergoldet. FISCHER (*Pogg.* 9, 255). Es liefert einen Purpur. LESAGE. — *Zink* fällt das Gold rasch und vollständig als braunes Pulver. FISCHER. — *Kadmium* bewirkt langsame Fällung des Goldes als braunes Pulver. FISCHER. — *Zinn* fällt aus der Goldlösung rasch zuerst metallisches Gold, dann Goldpurpur. FISCHER. — *Blei* bewirkt rasche metallische Fällung in Dendriten. FISCHER. — *Eisen* und *Kobalt* fällen das Gold schnell und vollständig als braunes Pulver. FISCHER. — *Nickel* wirkt eben so, doch langsamer. FISCHER. — *Kupfer* fällt das Gold schnell und vollständig, als braunes Pulver. FISCHER. — *Quecksilber* nimmt das Gold langsam zu einem Amalgam auf. FISCHER. — *Silber* bewirkt langsame Fällung des Goldes. FISCHER (*Pogg.* 9, 255). Es erzeugt einen Purpur. THOMSON (*System*). — *Platin* reducirt Gold aus der neutralen Lösung und aus der Lösung des Chlorgoldnatriums, aber nicht aus der sauren Goldlösung. Das Platin behält diese Wirkung, nachdem es mit Salzsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure gekocht wurde, aber nicht mehr nach dem Kochen mit Vitriolöl. FISCHER (*Pogg.* 16, 124). — *Palladium* fällt das Gold vollständig FISCHER (*Pogg.* 10, 607). — Titan, Scheel, Molybdän und Chrom wirken nicht reducirend. FISCHER (*Pogg.* 16, 127). — Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas fällen aus der Goldlösung das Gold, ersteres unter Bildung von arseniger Säure. SOUBEIRAN, JACQUELAIN. — Arsenige Säure, in Salzsäure gelöst, fällt das Gold langsam, in der Wärme schnell. LEVOL. — Dreifach-Chlorantimon fällt das Gold vollständig, bei grofser Verdünnung

als besonders schönes mattes goldfarbiges Pulver, bei gröfserer Concentration dendritisch. $3SbCl^3 + 2AuCl^3 = 3SbCl^5 + 2Au$. Das sich bildende Fünffach-Chlorantimon zerfällt mit dem Wasser in Salzsäure und Antimonsäure, welche sich dem Golde beimengen kann. Das Gold muss hierzu in einem Gemisch von wenig Salpetersäure und viel Salzsäure [670] gelöst werden, damit alle Salpetersäure zersetzt werde, welche noch mehr Antimonsäure bilden würde, und damit der Ueberschuss der Salzsäure die Antimonsäure gelöst erhalte. Die Lösung der antimonigen Säure in Salzsäure reducirt nicht das Gold. Levol (*N. Ann. Chim. Phys.* 76, 505; auch *J. pr. Chem.* 24, 253). Auch das Chlorantimon dürfte in einer sehr sauren Lösung anzuwenden sein. — Eisenoxydulsalze, wie Eisenvitriol, fällen aus der normalen und sauren Lösung das Gold als zartes braunes Pulver, welches der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte eine braune, und bei durchfallendem Lichte und hinreichender Verdünnung eine blaue Farbe ertheilt. $AuCl^3 + 6(FeO, SO^3) = Au + 2(Fe^2O^3, 3SO^3) + Fe^2Cl^3$. — Eine Lösung von Chlorgold, welche 1 Th. Gold in 40000 Flüssigkeit hält, erscheint bei Eisenvitriolzusatz bei auffallendem Lichte noch braun, bei durchfallendem Lichte blau; beträgt die Flüssigkeit 80000 Th., so erscheint sie himmelblau; bei 160000 Th. blassviolett, auch bei auffallendem Lichte; bei 320000 Th. sehr blassviolett; bei 640000 Th. kaum merklich violett. Lassaigne (*J. Chim. med.* 8, 586). — Die Fällung, auch aus einer sehr verdünnten Goldlösung, erfolgt durch Eisenvitriol vollständig; Zusatz von viel Salzsäure beschleunigt die Wirkung, und Erhitzen bewirkt Vereinigung des Goldes zu Blättchen. Morin. — Salzsaures Zinnoxydul fällt aus der concentrirteren normalen oder sauren Goldlösung braunes pulvriges Goldzinn, aus der verdünnten Goldpurpur. s. *Goldpurpur*. Eine Chlorgoldlösung, welche 1 Th. Gold auf 10000 Th. Flüssigkeit hält, gibt mit salzsaurem Zinnoxydul einen rothen Niederschlag; bei 20000 bis 40000 Th. Flüssigkeit: weinrothe Färbung; bei 80000 Th.: braunrothe Färbung; bei 160000 bis 320000 Th.: blassbraune Färbung; diese ist bei 640000 Th. kaum noch merklich. Lassaigne. — Ein Gemisch der Chlorgoldlösung mit salzsaurem Fünffach-Chlorantimon oder Dreifach-Chlorwismuth gibt nicht nur mit salzsaurem Zinnoxydul, sondern auch mit Eisenvitriol oder salpetersaurem Quecksilberoxydul einen purpurnen Niederschlag. Buisson (*J. Pharm.* 16, 638 u. 641). Dagegen erhielt Desmarest (*J. Pharm.* 17, 219) aus Chlorgoldlösung, mit saurem salzsauren Antimonoxyd, oder salpetersaurer Wismuthlösung gemischt, dann mit sehr verdünntem Eisenvitriol versetzt, blofs einen Niederschlag von metallischem Gold und keinen Purpur. Die Lösung des Halb-Chlorkupfers in Salzsäure fällt aus der normalen und sauren das Gold, Proust; eben so die Lösung des Halb-Bromkupfers in Hydrobrom, Löwig. — Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt dicke dunkelblaue Flocken, die beim Erhitzen des Gemisches in blauschwarzes Goldpulver übergehen. Der mit der sauren Lösung in der Kälte erzeugte Niederschlag ist violett, und hält Gold, Quecksilber und Chlor. Proust. Er ist blaugrau, und eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit rothem Goldoxyd. Fischer (*Schw.* 56, 363). Er ist violettes Goldoxydul. Figuier. — Mischt man die beiden, nach bestimmten Verhältnissen bereiteten, concentrirten sauren Lösungen bei 100°, so wird das Gold als zartes, zum Porcellanmalen geeignetes Pulver gefällt.

Viele organische Verbindungen scheiden aus der Goldlösung theils metallisches Gold, theils rothes Oxyd ab, welches dann mit der mehr oder weniger zersetzten organischen Verbindung einen rothen Niederschlag bildet. Bei diesen Fällungen ist es am einfachsten, sich das Chlorgold als salzsaures Goldoxyd zu denken; dessen Sauerstoff tritt ganz oder theilweise an den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Verbindung, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser. — Kleesäure fällt aus der normalen und sauren Lösung langsam im Dunkeln, schneller im Lichte alles Gold metallisch, [671] unter Entwicklung von Kohlensäure. Pelletier. Das Gemisch färbt sich sogleich bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem grün, und setzt bei 24stündigem

Erwärmen alles Gold in Metallblättchen ab. G. Rose (*Pogg.* 23, 170). Die Goldlösung, auf krystallisirter Kleesäure oder kleesaures Ammoniak getröpfelt, gibt in 15 Stunden eine lebhafte rothe Färbung. Buisson. Diese rothe Färbung vermochte Berzelius (*Jahresbericht* 11, 119) auf keine Weise zu erhalten. Im Sonnenlicht oder in der Wärme können Kleesäure und Citronsäure Purpur liefern. Desmarest. — Ameisensäure und ameisensaures Kali fällen die verdünnte Lösung nur sehr unvollkommen, und selbst beim Einkochen mit viel Kalisalz bleibt ⅓ Gold gelöst. Morin (*J. Pharm.* 26, 104). — Weinsaures, citronsaures oder essigsaures Kali fällt aus der Goldlösung das metallische Gold ohne Kohlensäurebildung. Pelletier. Weinsaures Natron fällt das Gold erst beim Erhitzen aber dann rasch. R. Phillips (*Phil. Mag. J* 2, 95). Ueberschüssige Salzsäure erschwert oder hindert die Fällung durch diese pflanzensauren Salze. Pelletier. — Brenztraubensäure fällt beim Erhitzen des Gemisches das Gold vollständig und mit Metallglanz. Berzelius (*Pogg.* 36, 29). — Gallussäure scheidet auch aus der verdünnten sauren Lösung unter erst gelblicher, dann brauner Färbung sogleich metallisches Gold ab. Galläpfeltinctur färbt die Lösung erst braun, dann purpurroth, und fällt dann metallisches Gold. Pfaff (*Analyt. Chem.*). — Aether, flüchtiges Oel und frischgeglühte Kohle scheiden das Gold nur im Sonnenlichte, oder bei 100° ab. Rumford (*Scher. J.* 2, 3). Erstere bewirken Vergoldung der Gefäfswandungen; die Kohle bedeckt sich stellenweise mit Gold. — Zucker, Manna, Gummi, Obstsäfte und das Decoct von Katechu, Sumach, Gelbholz, Fustelholz, Avignonkörnern, Brasilienholz, Cochenille, Anis oder Gummigutt gibt mit der Goldlösung rothe pulvrige Niederschläge. Proust (*Scher. J.* 10, 95). Beim Kochen der Goldlösung mit Zucker erhält man zuerst einen hellrothen, dann einen dunkelrothen Niederschlag. Mit Glycerin gibt sie etwas unter 100° sogleich ein violettes Pulver. A. Vogel. — Die Lösung von 1 Th. Dreifach-Chlorgold in 30 Wasser, mit Weingeist, Zuckerlösung, Gummilösung oder durch Kochen erhaltener Stärkmehllösung gemischt, setzt langsam im Dunkeln, aber schon in einigen Stunden im Lichte metallisches Gold ab, so dass sie bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem blau erscheint. Fischer (*Kastn. Arch.* 9, 349). — Leinwand, Seide, Wolle, Epidermis oder Elfenbein, mit der Lösung getränkt, färben sich im Lichte purpurn. — Seidenband mit Goldlösung befeuchtet, färbt sich im Lichte purpurn, und gibt beim Glätten keine Goldfarbe; es bleibt dann in Wasserstoffgas im Dunkeln purpurn, erhält aber im Sonnenlicht die Farbe des matten Goldes, wird aber, in der Brieftasche aufbewahrt, wieder purpurn, vielleicht, weil die Salzsäure nicht völlig ausgewaschen war. Creuzburg (*J. pr. Chem.* 10, 380). — Bei Zusatz von Kali reduciren fast alle organischen Verbindungen das Gold, und fällen es sogleich, oder bisweilen erst nach einiger Zeit als schwarzes Pulver. Wärme beschleunigt diese Fällung. H. Rose (*Anal. Chem.*).

Hydrothion fällt aus jeder Goldlösung in der Kälte Dreifach-Schwefelgold in dunkelbraunen Flocken. Bis zu 2000-facher Verdünnung. Pfaff. Bei 10000 Th. Flüssigkeit auf 1 Th. gelöstes Gold zeigt sich bräunliche Färbung ohne Niederschlag, bei 20000 bis 40000 Th. schwächere, bei 80000 Th. kaum noch merkliche. Lassaigne. — Leitet man den Dampf des kochenden Wassers, mit sehr wenig Hydrothion beladen, durch die Goldlösung, so erfolgt eine erst purpurbraune, dann purpurrothe, dann violette Färbung. Pfaff (*Schw.* 52, 318). — Unterschwefligsaures Natron, in überschüssige Goldlösung getröpfelt, fällt Schwefelgold. Fizeau. — Iodkalium fällt gelbes Einfach-Iodgold unter Freiwerden von Iod. Pelletier. — Hydriod färbt die Goldlösung dunkler und gibt nach 4 Stunden einen gelben Niederschlag. Plfischl (*Schw.* 43, 387).

[672] Vitriolöl schlägt aus der concentrirteren normalen Goldlösung Dreifach-Chlorgold nieder; beim Erhitzen der Mischung bis zu 150° entwickelt dieses Chlorgas und wird zu Einfach-Chlorgold und zu metallischem Gold; eben so verhalten sich wässrige Phosphor- und Arsen-Säure; Salpetersäure wirkt wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit gar nicht ein. Pelletier. — Salpetersaures oder schwefelsaures Silber-

oxyd schlägt aus der normalen Goldlösung ein bräunlichgelbes Gemenge von Goldoxyd und Chlorsilber nieder, und in der Flüssigkeit bleibt blofs die Schwefel- oder Salpeter-Säure. PELLETIER. — Auch salpetersaures Quecksilberoxyd fällt aus der sauren Goldlösung ein gelbes, Goldoxyd, Kalomel, Aetzsublimat und Wasser haltendes, beim Erhitzen mit Schwefel verpuffendes Pulver. PROUST. Der Niederschlag ist schmutziggrün und verändert sich nicht merklich beim Kochen des Gemisches.

Aetzendes oder kohlensaures Ammoniak schlägt aus der Goldlösung das meiste Gold als Knallgold nieder; es bleibt um so mehr Gold gelöst, je saurer die Goldlösung ist und je mehr im Ueberschuss das Ammoniak angewandt wird. — Fixe Alkalien, so wie Bittererde, in einer zur Zersetzung des Chlorgoldes unzureichenden Menge zur normalen oder sauren Goldlösung gefügt, verdunkeln ihre Farbe und geben erst nach einigen Stunden einen rothgelben Niederschlag von Goldoxydhydrat, welches Chlorgold und Goldoxyd-Alkali enthält. Die Fällung wird durch Erhitzen beschleunigt; die darüberstehende Flüssigkeit hält neben dem unzersetzt gebliebenen Chlorgold das gebildete Chlorkalimetall. — Kali, Natron, Baryt, Strontian oder Kalk in ungenügender Menge fällt aus der Goldlösung gelbes basisch-salzsaures Goldoxyd [unreines Hydrat, III, 657]; die darüberstehende rothgelbe Flüssigkeit gibt beim Erhitzen noch einen gelben Niederschlag, doch bleibt Gold gelöst. OBERKAMPF. — Kali, nicht ganz bis zur Sättigung der Säure zu der Goldlösung gefügt, färbt sie anfangs durch Entziehung der überschüssigen Säure rothgelb, und erzeugt nach mehreren Stunden, beim Erhitzen schneller, einen rothgelben Niederschlag. Doch bleibt sowohl bei Anwendung der normalen, als der sauren Lösung ein Theil des Goldes mit rothgelber Farbe als Chlor-Goldkalium gelöst. PELLETIER. Der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kali, nur wenig braunes oder blaues Gold zurücklassend. VAUQUELIN. — Das durch Baryt gefällte Goldoxyd hält, wenn auch der Baryt zur völligen Zersetzung des Chlorgoldes nicht genügte, Baryt gebunden, nebst etwas Chlorgold. PELLETIER. — Eine ungenügende Menge von Bittererde fällt aus der Goldlösung Goldoxydhydrat, in Verbindung mit etwas Bittererde, und Chlorgold. Die darüberstehende braungelbe Flüssigkeit hält Chlorgold und Chlormagnium. PELLETIER. — Ein Ueberschuss der fixen Alkalien fällt trocknes Goldoxyd (seltner das Hydrat), in Verbindung mit dem fällenden Alkali; doch bleibt um so mehr Gold in Gestalt von Goldoxyd-Alkali mit sehr blasser Farbe gelöst, je mehr das Alkali vorwaltet, und je mehr die Flüssigkeit Chloralkalimetall hält. — Ueberschüssiges Kali fällt aus der normalen Lösung nach einiger Zeit braunschwarzes wasserfreies Goldoxyd, dessen Menge beim Erwärmen der Flüssigkeit zunimmt. OBERKAMPF. — Ueberschüssiges Kali wandelt die zuerst in der sauren Lösung hervorgebrachte braungelbe Farbe in eine um so blasser grüngelbe um, je mehr das Kali vorwaltet, und gibt einen geringen, höchstens 0,1 des gelösten Goldes betragenden, Niederschlag [673] von schwarzem, Kali-haltenden Goldoxyd, welcher um so weniger beträgt, je mehr Kali man zufügte. Die blass grüngelbe Flüssigkeit hält Goldoxydkali in Verbindung mit Chlorkalium, und nimmt mit Säuren, auch mit schwachen, die Farbe der Goldlösung an, indem wieder Chlor-Goldkalium entsteht. PELLETIER. — Ueberschüssiger Baryt erzeugt mit der normalen Lösung in der Kälte den gelben Niederschlag von basischem Salz [unreinem Hydrat], aber in der Hitze den braunschwarzen von trocknem Oxyd, und er fällt das Gold am vollständigsten, doch bleibt immer ein Theil gelöst. OBERKAMPF. — Auch in der Kälte gibt der Baryt einen schwarzen Niederschlag von, mit Baryt verbundenem, wasserfreien Goldoxyd. Die darüberstehende Flüssigkeit hält Chlorbaryum und Goldoxyd-Baryt. PELLETIER. — Ueberschüssige Bittererde fällt aus der Goldlösung Goldoxydhydrat, mit Bittererde theils verbunden, theils gemengt; die darüberstehende farblose Flüssigkeit hält Chlormagnium und Goldoxyd-Bittererde, und färbt sich mit Salzsäure gelb. — Der Bittererde ähnlich verhält sich das Zinkoxyd. PELLETIER. — Enthält die Goldlösung viel Chlor-

alkalimetall, oder viel freie Salzsäure, welche mit den ersten Mengen des zugefügten Alkali's Chloralkalimetall erzeugt, so gibt sie weder mit Ammoniak, noch mit den fixen Alkalien einen Niederschlag. OBERKAMPF. — Sättigt man normale Goldlösung genau mit kohlensaurem Natron und kocht, so fällt fast alles Gold als Oxyd nieder; übersättigt man dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und neutralisirt sie in der Hitze mit Schwefelsäure, so wird der Rest des Goldoxyds gefällt unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit. FIGUIER. — In der Kälte fällt zweifach-kohlensaures Kali nicht die Goldlösung und schlägt nur etwa vorhandenes Kupferoxyd nieder. DUPORTAL u. PELLETIER (*Ann. Chim.* 78. 47). — Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali oder Natron fällen in der Kälte bei keinem Verhältnisse die Goldlösung und färben sie nur dunkler gelb. In der Siedhitze bewirken sie, in kleiner Menge zugefügt, einen braungelben Niederschlag, aber, im Ueberschuss angewandt, liefern sie eine klare, fast farblose Flüssigkeit. — Weifser Marmor, mit Goldlösung befeuchtet, färbt sich nicht im Tageslicht, aber im Sonnenlichte oder beim Erwärmen purpurn. DESMAREST.

Phosphorsaures Natron, Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium, so wie Cyanquecksilber, fällen nicht die Goldlösungen.

Gold und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Gold?* — Verfährt man wie bei der Bereitung des Stickstoffzinks (III, 32) mit Salmiak und Chlorgold, so erhält man am —Pol einen schwarzen Stoff, von 10,3 spec. Gew., von welchem 1 Gran beim Erhitzen 0,01 Cubikzoll engl. Stickgas entwickelt. GROVE.

B. *Salpetersaures Goldoxyd.* — a. Durch Eisenvitriol frischgefälltes Gold löst sich in concentrirter Salpetersäure, fällt aber oft schon beim Schütteln der Flüssigkeit daraus nieder. BERGMAN u. BRANDT (*Bergm. Opusc.* 3, 356).

b. Auch feine Goldblättchen lösen sich nach TENNANT (*Scher. J.* 1, 307) in rauchender Salpetersäure mit Pomeranzenfarbe. Diese Lösung lässt, in Wasser geschüttet, Goldoxyd fallen; war sie aber vorher mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure vermischt, oder enthält das Wasser etwas salpetrigsaures Kali, so schlägt sich das Gold, welches seinen Sauerstoff an die salpetrige Säure abtritt, metallisch nieder.

c. Frischgefälltes Goldoxyd oder Goldoxydhydrat löst sich in starker Salpetersäure etwas reichlicher auf, als in Vitriolöl, [674] und zwar mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung setzt beim Abdampfen erst Goldoxyd ab, und lässt zuletzt ein schwarzes Gemenge von Oxyd und Metall; Wasser fällt aus ihr, wenn keine Salzsäure zugegen ist, sämmtliches Goldoxyd, und zwar im Hydratzustande. VAUQUELIN, PELLETIER.

C. *Goldoxydul-Ammoniak.* — Durch Behandlung des Goldoxyduls mit wässrigem Ammoniak. — Violett. — Verpufft beim Erhitzen. FIGUIER.

D. *Goldoxyd-Ammoniak.* — *Knallgold, Aurum fulminans.* — 1. Goldoxyd verwandelt sich unter ätzendem, schwefelsauren, salzsauren oder salpetersauren Ammoniak in Knallgold. — Unter Aetzammoniak nimmt das Goldoxyd um 23,3 Proc. zu, SCHEELE (*Opusc.* 1, 102); unter den genannten Ammoniaksalzen nimmt es um 20 Proc. zu, BERGMAN (*Opusc.* 2, 133), und die Flüssigkeit wird sauer reagirend, BERGMAN, SCHEELE. — Das nach (3) dargestellte Goldoxyd, 24 Stunden mit starkem Ammoniak zusammengestellt, dann gewaschen und bei 100° getrocknet, liefert ein, heftig verpuffendes, bald dunkel-olivengrünes, bald heller grünes Knallgold. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 167). — 2. Aus der Chlorgoldlösung fällt ätzendes oder kohlensaures Ammoniak das Knallgold. Es bleibt um so mehr Gold gelöst, je mehr freie Säure die Goldlösung enthält, und einen je gröfsern Ueberschuss von Ammoniak man anwendet. 100 Th. Gold liefern bei diesem

Verfahren ungefähr 125 Th. Knallgold. BERGMAN. — Je besser man das Knallgold auswäscht, zuletzt durch Kochen mit Wasser, desto leichter und heftiger verpufft es; auch Kochen mit wässrigem ätzenden oder kohlensauren Kali, dann Waschen mit Wasser, verstärkt die Knallkraft. BERGMAN. — Auch nach 3tägigem Auswaschen mit Wasser trübt das Ablaufende noch Silberlösung. DUMAS. — Man wasche das Knallgold mit heifsem, Ammoniak-haltenden Wasser, um das beigemengte Chlorgold zu entziehen. BERZELIUS. — 3. Auch aus der Lösung des Goldoxyds in Schwefel- oder Salpeter-Säure schlägt Ammoniak Knallgold nieder. BERGMAN. — 4. Aus der Lösung des Goldes in Salmiak-haltender Salpetersäure fällt Kali Knallgold. BASILIUS VALENTINUS.

Nach (1) grünes Pulver, DUMAS nach (2 bis 4) braungelbes.

			DUMAS (1)				DUMAS (2).
2N	28	10,89	9,0	21 N	294	10,04	9,88
6H	6	2,34		64 H	64	2,18	
Au	199	77,43	76,1	11 Au	2189	74,74	73 bis 74
3O	24	9,34		30 O	240	8,20	
				4 Cl	141,6	4,84	4,50
	257	100,00			2928,6	100,00	

Das nach (1) bereitete Knallgold ist hiernach $= 2NH^3, AuO^3$, oder, wie DUMAS vorzieht, $= NH^3, AuN + 3HO$. — Bei der Berechnung des nach (2) bereiteten Knallgoldes, welches von DUMAS zwar mit kaltem, aber nicht mit kochendem Wasser gewaschen wurde, nahm ich an, es sei ein loses (wohl je nach der Temperatur beim Auswaschen veränderliches) Gemisch von 1 At. Chlorgoldammonium und 10 At. des Knallgoldes (1) $= NH^4Cl, AuCl^3 + 10(2NH^3, AuO^3)$. Die Berechnung kann nur als eine ungefähre gelten. DUMAS nimmt für (2) die Formel an: $2(NH^3, AuN) + (2NH^3, AuCl) + 9HO$.

PROUST fand im Knallgold (2) 73 Proc. Gold. Schon SCHEELE hatte gefunden, dass der Sauerstoff im Goldoxyd des Knallgoldes nicht hinreicht, [675] um allen Wasserstoff des Ammoniaks in Wasser zu verwandeln, oder der damaligen Ansicht gemäfs, dass das Phlogiston im Ammoniak mehr als hinreichend sei, um den Goldkalk zu Metall zu reduciren.

Das Knallgold verpufft beim Reiben, Stofsen oder Erhitzen, oder beim Daraufleiten eines elektrischen Funkens mit heftigem scharfen Knall und schwachem Lichte zu Gold, Stickgas, Ammoniak und Wasser. — Die Leichtigkeit und Heftigkeit der Verpuffung wird erhöht durch Auskochen mit Wasser, und noch mehr mit solchem, welches ätzendes oder kohlensaures Kali enthält, so wie durch behutsames Erhitzen. Schon das Reiben mit einem Papierstreifen kann dann die Explosion bewirken. BERGMAN. [Hierdurch wird die anhängende Chlorverbindung gelöst oder zersetzt, und die Feuchtigkeit ausgetrieben.] — Einige Stunden bei 100° erhalten, wird das Knallgold so entzündlich, dass man es kaum berühren darf. DUMAS. — Feuchtes Knallgold verpufft beim Erhitzen nicht eher, als bis es trocken geworden ist, und dann nicht auf einmal heftig, sondern in einzelnen Antheilen, im Verhältniss, als diese ihr Wasser verlieren. BERGMAN. Die Verpuffung durch Erwärmen erfolgt bei 143°. DUMAS. Der Hitze, bei der es verpufft, nahe gebracht, zeigt das Knallgold eine schwärzliche Färbung. BERGMANN. — Beim Verpuffen auch des trocknen Knallgoldes zersetzt sich nur ein Theil; der andere wird unzersetzt auseinander geschleudert, und veranlasst neue Verpuffungen, wenn er auf das darunter befindliche Kohlenfeuer fällt. BERGMAN. — Bei der Verpuffung wird die Unterlage durchschlagen, und daraufliegende Gegenstände werden in die Höhe geschleudert. Silber und Kupfer, die hierzu dienen, werden vergoldet. Knallgold, einem Kerzenlicht von der Seite genähert, löscht es beim Verpuffen aus. Die Verpuffung gröfserer Massen zerschmettert Fenster und Thüren. BERGMAN. 1 Drachme Knallgold, in eine Glasflasche gebracht, zerschmetterte sie beim Hineindrehen des Stöpsels, weil sich in der Mündung noch Theilchen Knallgoldes befanden, und durch die Glassplitter wurden beide Augen des Arbeiters rettungslos vernichtet. BAUMÉ. — Beim Verpuffen in starken verschlossenen Gefäfsen

liefert ½ Drachme Knallgold 7 Decimalcubikzoll Stickgas. BERGMAN. 1 Gr. Knallgold liefert dabei Stickgas, dessen Volum dem von 1½ Drachmen Wasser gleich ist. SCHEELE. — Wird das Knallgold behutsam mit grofsen Mengen fremdartiger feingepulverter Stoffe gemengt, z. B. mit Alkalisalzen, Erdsalzen, Erden u. s. w., so lässt sich das Gemenge ohne Verpuffung erhitzen. BERGMAN. Auch Kupferoxyd verhält sich so; beim Glühen damit entwickelt sich Stickgas, kein Stickoxydgas. Der Rückstand hält metallisches Kupfer und Chlorkupfer. DUMAS. — Auch das Gemenge von 1 Th. Knallgold und 1 bis 2 Schwefel zeigt bei allmäligem Erhitzen keine Verpuffung. Ebenso kann man das Knallgold allmälig in schmelzenden Schwefel eintragen, ohne Verpuffung. BERGMAN. — Das Gemenge, mit der 10fachen Schwefelmenge allmälig erwärmt, bläht sich bei 150° auf, entwickelt Gas, und lässt nach dem Verbrennen des Schwefels 73 bis 74 metallisches Gold. DUMAS. — Erhitzt man Knallgold mit grösster Vorsicht nahe bis zu der Temperatur, bei der es verpuffen würde, dann wieder schwächer, dann wieder stärker, wobei jede Reibung zu vermeiden ist, so lässt es sich endlich bis zum Glühen erhitzen, ohne dass Verpuffung erfolgt. BERGMAN. — Knallgold, einige Stunden lang bei 130° erhalten, dann bei 140°, dann bei 150 u. 160°, lässt sich dann ohne Verpuffung glühen, wobei alles Gold zurückbleibt. DUMAS. — Hydrothiongas und salzsaures Zinnoxydul zersetzen das Knallgold ohne alle Verpuffung, letzteres unter Bildung von Goldpurpur. PROUST. — In Vitriolöl gelinde erhitzt, bleibt das Knallgold unverändert; steigt aber die Hitze bis zum Sieden, so wird es ohne Verpuffung zu metallischem Gold, und bei weiterem Einkochen [676] sublimirt sich schwefelsaures Ammoniak. BERGMAN. — Mit verdünnter Schwefelsäure, so wie mit Salpetersäure, lässt es sich ohne Zersetzung kochen, weil ihr Siedpunkt nicht so hoch liegt. BERGMAN. — Kochende Salzsäure löst das Knallgold ein wenig; der ungelöst gebliebene Theil ist unverändertes Knallgold; aus der Lösung fällt Kali wieder Knallgold. BERGMAN. Aus der Lösung fällt Kupfer Gold, und die übrige Flüssigkeit, mit kohlensaurem Kali destillirt, liefert kohlensaures Ammoniak. SCHEELE. — Wässrige Alkalien, die meisten Säuren und Weingeist verändern auch beim Erwärmen nicht das Knallgold.

Versetzt man die Goldlösung mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak, so fällt ein mehr gelbgefärbtes Knallgold nieder, welches neben Goldoxyd-Ammoniak auch Chlorgold hält, erst bei höherer Temperatur und nicht so heftig verpufft, wie das reinere Knallgold, und welches, mit 12 Th. Kieselerde gemengt und erhitzt, salzsaures und Stick-Gas entwickelt. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

Die über dem nach (2) dargestellten Knallgolde stehende Flüssigkeit hält Goldoxyd-Ammoniak, wahrscheinlich mit dem salzsauren Ammoniak zu einem Doppelsalze verbunden.

Die Lösung des Dreifach-Iodgoldes in wässrigem Hydriod gibt mit Ammoniak einen bei überschüssigem Ammoniak dunkelbraunen, bei überschüssiger Iodgoldlösung schwarzen Niederschlag, der beim Erhitzen wie Knallgold verpufft, unter Entwicklung von Iod und Ammoniak. Heifse Salpetersäure verwandelt ihn unter Entwicklung von Iod in ein Gemenge von Gold und Einfach-Iodgold. JOHNSTON.

E. *Dreifach-Iodgold-Hydriodammoniak* oder *Dreifach-Iodgoldammonium*. — Die durch Digestion erhaltene Lösung des Dreifach-Iodgoldes in Hydriodammoniak liefert schwarze, stark glänzende, platte 4seitige Säulen, an feuchter Luft zerfliefsend. JOHNSTON.

F. *Dreifach-Chlorgold-Salmiak* oder *Dreifach-Chlorgoldammonium*. — a. *Gelbes*. — Die neutrale Chlorgoldlösung, mit Salmiak gemischt, liefert bei freiwilligem Verdunsten goldgelbe, durchsichtige Nadeln, oder gerade rectanguläre Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, oder grofse rhombische Tafeln. — Das krystallisirte Salz fängt an der Luft

schon in einigen Minuten zu verwittern an. Es verliert schon über 100° alles Wasser und wird dunkler, aber beim Erkalten wieder blassgelb. Es schmilzt bei stärkerer Hitze zu einer röthlichen Flüssigkeit, entwickelt Chlor und Salmiak und lässt Gold. Bei behutsamem Erhitzen erfolgt diese Zersetzung ohne alle Schmelzung, so dass das Gold noch die Gestalt der Krystalle besitzt. JOHNSTON.

b. *Rothes.* — 1. Das gelbe Salz löst sich in heifser Salpetersalzsäure unter Aufbrausen zu einer bald rothgelben, bald tief blutrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten gelbe Säulen absetzt, denen von a ähnlich, aber sich bei 149° dunkelroth färbend. Beim Abdampfen der Lösung bleibt eine blutrothe, und wenn man bis zu anfangender Zersetzung erhitzt, dunkelpurpurrothe Masse, welche an der Luft äusserst schnell zu einer gelben Flüssigkeit zerfliefst, bei deren Abdampfen man eine rothe Flüssigkeit erhält, beim Erkalten zu [677] einer aus dunkelrothen Nadeln bestehenden Masse erstarrend. Weingeist gibt mit dieser Masse unter Ausscheidung von Salmiak und grüngelben Goldtheilchen eine dunkelrothe Lösung, bei deren Abdampfen rothgelbe 4seitige Säulen erhalten werden, die bei 100° tief roth werden, bei etwas stärkerer Hitze schmelzen, dann zu einer Masse erstarren, die sich unter dem Mikroskope aus Würfeln bestehend zeigt. Weingeist löst diese Würfel auf dieselbe Weise nur zum Theil, wie die frühere rothe Masse. Auf die wässrige Lösung wirkt der Weingeist nicht zersetzend. Ammoniak gibt mit derselben einen hellbraunen Niederschlag. — 2. Man dampft ein Gemisch von Salmiaklösung und saurer [auch Salpetersäure-haltender?] Goldlösung unter öfterem Bewegen in einem Glase heifs ab, so dass sich das an die Wandungen abgesetzte gelbe Salz in der Flüssigkeit unter Aufbrausen löst. Diese wird bei weiterem Abdampfen blutroth und liefert in der Kälte viele lebhaft rothe Würfel, denen sich später kleine Säulen des gelben Salzes a beimengen. Die Würfel, in einer verschlossenen Röhre aufbewahrt, werden in einigen Wochen gelb, ohne Aenderung der Form. JOHNSTON.

Das durch Erhitzen von 1 Loth Salmiak mit 21 Goldblättchen von STORR (*Crell N. Entd.* 2, 40) erhaltene Sublimat zeigte sich an einigen Stellen purpurfarbig, mit derselben Farbe in Wasser löslich, und die Lösung gab sowohl bei längerem Stehen, als beim Versetzen mit kohlensaurem Kali einen purpurnen Niederschlag.

Gold und Kalium.

A. *Gold-Kalium.* — Kalium wirkt in der Hitze rasch auf das Gold. Wasser nimmt aus der Verbindung Kali auf, und lässt das Gold unverändert. H. DAVY.

B. *Goldoxydul-Kali.* — Bei der Zersetzung des Einfach-Chlorgoldes durch wässriges Kali bleibt ein Theil des erzeugten Goldoxyduls im Kali mit grüner Farbe gelöst, zerfällt aber bald in Gold, welches die Wandungen des Gefäfses vergoldet, und in Goldoxydkali. BERZELIUS.

C. *Goldoxyd-Kali.* — Schmelzt man Salpeter längere Zeit in einer goldenen Röhre, so löst sich das gebildete Kali mit gelber Farbe in Wasser. Die Lösung färbt sich durch Salpetersäure oder Schwefelsäure dunkler, und lässt metallisches Gold fallen, vermuthlich wegen des vorhandenen salpetrigsauren Kali's. TENNANT (*Scher. J.* 1, 306).

Pelletier erhielt durch Kochen des durch Bittererde gefällten und mit Wasser ausgekochten (mit Bittererde gemengten), oder auch des aus der salpetersauren Lösung durch Wasser gefällten Goldoxydhydrats mit wässrigem Kali eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche beim Abdampfen nicht deutlich krystallisirte und dabei etwas entwässertes Goldoxyd absetzte, und welche, mit Salzsäure übersättigt, eine gelbe Goldauflösung lieferte, und, mit Schwefel- oder [678] Salpeter-Säure übersättigt, einen gelben flockigen Niederschlag von Goldoxydhydrat gab, welches bald violett, und bei gröfserer Concentration der Flüssigkeit schwarz wurde. War aber das Goldoxydkali zuerst mit einem Chlormetall versetzt, so gaben Schwefel- oder Salpeter-Säure ein klares gelbes Gemisch. — Zufolge der neuern Beobachtungen von Figuier bleibt auszumitteln, ob diese von Tennant und Pelletier erhaltenen Flüssigkeiten nicht goldsaures Kali enthalten. — Goldoxyd-Kali (oder -Natron), theils durh Kochen der Chlorgoldlösung mit überschüssigem einfach- oder zweifach-kohlensauren Kali (oder Natron), oder durch Kochen des durch Bittererde gefällten Goldoxyds mit Kalilauge erhalten, vergoldet Kupfer, Messing und Bronze, und wird hierzu als vorzüglich geeignet angewandt. s. Elkington (*Pogg.* 55, 160), Schubarth (*J. pr. Chem.* 11, 339).

[Fremy erhielt das Goldoxyd-Kali krystallisirt beim Verdampfen einer reinen Lösung von Goldoxyd in einem geringen Ueberschuss von Kali, anfangs über freiem Feuer und dann im Vacuum. Wenn die Lösung sehr concentrirt ist, so krystallisirt die Verbindung in kleinen schwachgelben Nadeln, die zu warzigen Gruppen vereinigt sind; zuweilen gesteht die ganze Flüssigkeit bei geringer Erschütterung. Um die Krystalle von anhängendem Kali oder kohlensaurem Kali zu befreien, werden sie rasch mit kaltem destillirten Wasser gewaschen oder besser umkrystallisirt, auf unglasirtes Porcellan gelegt und im Vacuum getrocknet. — Leicht löslich in Wasser, dem es eine schwach-gelbliche Farbe und stark alkalische Reaction ertheilt.

			Fremy.
KO	47,2	14,54	14,1
Au	199,0	61,43	61,1
3 O	24,0	7,39	7,5
6 HO	54,0	16,64	16,7
$KO,AuO^3 + 6Aq$	324,2	100,00	99,4

Zersetzt sich bei gelindem Erhitzen, indem Wasser und Sauerstoff entweicht und hinterlässt ein Gemenge von metallischem Gold und Kali, dem gewöhnlich Kaliumsuperoxyd beigemischt ist. — Fast alle organische Stoffe zersetzen es unter Scheidung von metallischem Gold. Versuche, die Wirkung der Reductionsmittel zu mäfsigen, um Kalisalze mit einer niedrigen Oxydationsstufe des Goldes zu erhalten, blieben erfolglos. — Gibt Niederschläge mit den meisten Metallsalzen. Die dem Goldoxyd-Kali entsprechenden Metallsalze sind also im Wasser unlöslich, viele von ihnen lösen sich indessen im Ueberschufs des Fällungsmittels; so bildet Chlorcalcium einen Niederschlag von Goldoxyd-Kalk, welcher in überschüssigem Chlorcalcium löslich ist. Fremy (*N. Ann. Chim. Phys.* 31, 478. W.]

Das Goldoxydkali scheint mit andern Kalisalzen zu Doppelsalzen vereinbar zu sein.

Da das aus der Goldauflösung durch Kali gefällte Oxyd etwas Kali so hartnäckig hält, dass nicht Wasser, sondern nur Salpetersäure das-

selbe entziehen kann, so muss auch ein in Wasser unlösliches *Goldoxydkali mit vorwaltendem Goldoxyd* existiren.

D. *Schwefel-Goldkalium.* — Gold wird von schmelzender Kalischwefelleber aufgelöst. — ⌈Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Gold, 2 At. Einfach-Schwefelkalium und 6 At. Schwefel erhält man eine Masse, welche beim Behandeln mit Wasser eine Lösung gibt, die wahrscheinlich KS,AuS enthält; beim Eindampfen der Lösung erhält man eine unbestimmt-krysallisirte Masse, deren Zusammensetzung sich durch die Analyse nicht genau ermitteln liefs. Yorke (*Chem. Soc. Qu. J.* 1, 236). W.⌉ — Wässriges Schwefelgoldkalium erhält man: 1. Durch Auflösen des Schwefelgoldes in erhitztem wässrigen Schwefelkalium, oder auch in ätzendem Kali (III, 660). — 2. Durch Kochen von fein zertheiltem Gold und Schwefel mit hydrothionsaurem oder reinem oder kohlensaurem Kali. Hydrothion-Kali, ohne Schwefelzusatz, löst das Gold nicht. — 3 Th. Schwefel mit 3 Th. Pottasche lösen beim Kochen mit Wasser 1 Th. Gold. Stahl. — Aus der rothgelben Lösung fällen Säuren Schwefelgold als braunes Pulver. Oberkampf.

⌈E. *Schwefligsaures und Goldoxyd-Kali.* — Setzt man schwefligsaures Kali tropfenweis zu einer Lösung von Goldoxyd-Kali, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an und unmittelbar darauf krystallisirt das Salz in schönen gelben Nadeln heraus. Diese sind in der alkalischen Flüssigkeit fast unlöslich, werden aber von reinem Wasser, besonders im Kochen, zersetzt, indem schweflige Säure entweicht und metallisches Gold ausgeschieden wird. Auch organische Substanzen reduciren daraus das Gold. Nach dem Trocknen im Vacuum lässt das Salz sich in gutverschlossenen Gläsern 2 bis 3 Monate aufbewahren, aber nicht länger; selbst in versiegelten Röhren zersetzt es sich zuletzt, indem schweflige Säure entweicht und eine schwärzliche Masse zurückbleibt, die hauptsächlich aus metallischem Gold und schwefelsaurem Kali besteht. Dieselbe Zersetzung tritt schnell beim Erhitzen ein.

			Fremy.
5KO	236	31,06	29,5
AuO^3	223	29,34	29,1
$8SO^2$	256	33,68	37,0
5HO	45	5,92	
$KO,AuO^3+4(KO,2SO^2)+5Aq$	760	100,00	

Das Salz kann auch als schwefligsaures Goldoxyd-Kali angesehen werden. $5(KO,SO^2)+AuO^3,3SO^2+5Aq$; wegen der geringen Neigung des Goldoxyds, sich mit Säuren zu verbinden, ist es indessen unwahrscheinlich, dass es sich mit den so kräftig reducirend wirkenden schwefligen Säuren verbinden kann. Fremy neigt sich am meisten zu der Ansicht, dass es eine aus Gold, Schwefel und Sauerstoff zusammengesetzte Säure enthält, welche seiner Schwefelstickstoffsäure entspräche. (*Ann. Pharm.* 56, 315). W.⌉

F. *Dreifach-Iodgoldkalium.* — 1. Man fügt zu 4 At. in Wasser gelöstem Iodkalium unter Schütteln beinahe 1 At. Dreifach-Chlorgold, und stellt die dunkle Flüssigkeit zum Krystallisiren hin. $4KJ+AuCl^3=3KCl+(KJ,AuJ^3)$. — 2. Dreifach-Iodgold löst sich in warmem wässrigen Iodkalium reichlich zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, welche dieselben Krystalle liefert. Johnston. — Die, unter Abscheidung von Gold sich bildende, Lösung des Einfach-Iodgoldes in wässrigem Iodkalium entwickelt beim Abdampfen im Wasserbade und auch bei gelinderer Wärme Iod, und setzt Gold ab, liefert jedoch bisweilen auch Nadeln des Iodsalzes. Fordos. — Lange,

dünne, 4seitige Säulen, auf 2 der Seitenflächen gestreift, mit 2 Flächen zugeschärft. Stark glänzend, schwarz, selbst im Kerzenlichte undurchsichtig. Sie verlieren schon bei 66° etwas Iod, unter purpurner Färbung. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie es nur sehr langsam. Beim Erhitzen in einer Röhre lassen sie ein Skelett von Gold, welches noch die Krystallgestalt besitzt. In Wasser lösen sie sich unter theilweiser [679] Zersetzung, in wässrigem Hydriod und sehr verdünntem Iodkalium vollständig. JOHNSTON.

	Krystallisirt.		JOHNSTON.
KJ	165,2	22,26	22,27
Au	199	26,81	26,71
3 J	378	50,93	51,02
KJ,AuJ^3	742,2	100,00	100,00

G. *Dreifach-Bromgoldkalium.* — Durch Vermischen des wässrigen Dreifach-Bromgoldes mit Bromkalium. — Aus der Lösung des entwässerten Salzes in absolutem Weingeist schiefsen beim warmen Abdampfen wasserfreie, stark rhombische und unregelmäfsige 6seitige Säulen an, von der Farbe des gewässerten Salzes. — Aus der wässrigen Lösung erhält man wasserhaltende Krystalle, ebenfalls gerad rhombische Säulen. *Fig.* 61; u' : u = 102° 30'. Sie sind bei auffallendem Lichte halbmetallglänzend und von der Farbe des Eisenglanzes, bei durchfallendem schön purpurroth. Sie verwittern in trockner Luft und erhalten das Ansehen des Blutsteins; schon bei 60° verlieren sie alles Wasser. Sie lösen sich wenig, mit stark rothgelbbrauner Farbe in Wasser, leichter in Weingeist. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 346; 33, 64).

	Trocken.			Gewässert.		BONSDORFF.
KBr	117,6	21,31	KBr	117,6	19,71	20,16
Au	199	36,06	Au	199	33,34	33,12
3 Br	235,2	42,63	3 Br	235,2	39,41	39,84
			5 HO	45	7,54	6,88
$KBr,AuBr^3$	551,8	100,00	+ 5 Aq	596,8	100,00	100,00

H. *Einfach-Chlorgoldkalium.* — KCl,AuCl. — Durch Schmelzen des Dreifach-Chlorgoldkaliums. — Im geschmolzenen Zustande schwarzbraun, an den Kanten mit dunkelbrauner Farbe durchscheinend; nach dem Erkalten gelb. Hält in verschlossenen Gefäfsen anhaltendes Rothglühen ohne Zersetzung aus. Zerfällt beim Auflösen in Wasser (oder Salzsäure) in metallisches Gold und ein sich lösendes Gemisch von Chlorkalium und Dreifach-Chlorgoldkalium. BERZELIUS.

I. *Dreifach-Chlorgoldkalium.* — Durch Abdampfen und Erkälten der mit Chlorkalium gemischten Chlorgoldlösung erhält man gelbe gewässerte Krystalle, JAVAL, welche bei 100° ihr Wasser verlieren, und zu einem citronengelben Pulver zerfallen. BERZELIUS. — Das Salz schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, und verwandelt sich unter Verlust von Chlor in die Verbindung H, BERZELIUS, und bei längerem Glühen bei der Schmelzhitze des Glases in ein Gemeng von Gold und Chlorkalium, doch bleibt ein Theil [in Gestalt von H] unzersetzt, JAVAL. Wasserstoffgas, über das glühende Salz geleitet, bewirkt vollständige Zersetzung in salzsaures Gas und ein Gemenge von Gold und Chlorkalium. BERZELIUS u. JOHNSTON.

Die gewässerten Krystalle sind gelbe 4seitige Säulen. JAVAL. Es sind pomeranzengelbe rhombische Säulen mit gestreiften [680] Flächen, oder Nadeln, oder grofse 6seitige Tafeln. BERZELIUS u. JOHNSTON. Nach BERZELIUS sind die Säulen gerade, nach JOHNSTON sind sie schief abgestumpft. Aus der sehr sauren Lösung erhält man dicke Säulen, aus der neutralen Nadeln, aus der mit Chlorkalium übersättigten bei freiwilligem Verdunsten Tafeln. BERZELIUS u. JOHNSTON. — Die Krystalle verwittern schwach an der Luft, JAVAL, JOHNSTON, sie verwittern sehr schnell in trockner Luft zu einem schwefelgelben Pulver, BERZELIUS; bei 100° verlieren sie alles Wasser ohne eine Spur von Chlor, BERZELIUS (*N. Edinb. J. of Sc.* 3, 288; auch *Pogg.* 18, 599). Sie verlieren bei 100° nur 8 Proc., und erst beim Schmelzen bis zu dem Puncte, dass sich eben Chlor entwickeln will, höchstens 9,45 Proc. JOHNSTON (*N. Edinb. J. of Sc.* 3, 290). Die Krystalle lösen sich leicht, mit lebhaft gelber Farbe, in Wasser. JAVAL (*Ann. Chim. Phys*, 17, 337; auch *N. Tr.* 6, 2, 285). Auch leicht in Weingeist löslich. BERZELIUS.

	Trocken.			Krystallisirt.		BERZELIUS.	JOHNSTON.	JAVAL.
KCl	74,6	19,64	KCl	74,6	17,57	17,53	18,38	24,26
Au	199	52,40	Au	199	46,84	46,80	46,73	86,64
3 Cl	106,2	27,96	3 Cl	106,2	25,00	25,05	25,44	
			5 HO	45	10,59	10,62	9,45	7,10
$KCl,AuCl^3$	379,8	100,00	+5Aq	424,8	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Auflösen des Salzes I in Salpetersalzsäure erhält man zwar eine rothe Lösung, aber diese gibt beim Abdampfen keine rothe Masse, sondern gelbe Krystalle, die auch beim Erhitzen nicht roth werden. JOHNSTON.

K. *Goldoxydkali-Chlorkalium?* — Bei der Fällung der Chlorgoldlösung durch überschussiges Kali (oder kohlensaures Kali) bleibt eine blassgrüngelbe Flüssigkeit. Diese liefert beim Abdampfen Krystalle von Chlorkalium, mit gelben Krystallen gemengt, VAUQUELIN; sie wird durch jede Säure, selbst durch sehr schwache, sofern sie Kali entzieht und Chlorgold erzeugt, gelb gefärbt. Ueberschüssiges Kali bringt in der Flüssigkeit keinen weiteren Niederschlag zuwege. OBERKAMPF, PELLETIER. — Das Gemisch von Chlorgoldlösung und kohlensaurem Alkali wird durch Zucker schon bei schwacher Erwärmung reducirt. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 5). — PELLETIER nimmt an, die durch überschussiges Kali gefällte Goldlösung halte unabhängig, für sich bestehend: Chlorkalium, Chlorgold und Goldoxydkali. — In Folge der Versuche FIGUIERS hält sie vielleicht neben dem Chlorkalium und Goldoxydkali auch goldsaures Kali.

Nach PELLETIER löst sich Goldoxyd in kochendem wässrigen salzsauren Kali in geringer Menge auf; die Flüssigkeit ist gelblich und reagirt etwas alkalisch, hält also vielleicht Dreifach-Chlorgold, Goldoxyd-Kali und Chlorkalium (ob chemisch verbunden?).

Gold und Natrium.

⌈A. *Schwefel-Goldnatrium.* — 1. Man erhitzt zum Rothglühen ein Gemenge von 1 At. Gold, 2 At. Einfach-Schwefelnatrium und 6 At. Schwefel, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, filtrirt die gelbe Lösung in einer Atmosphäre von Stickgas und lässt sie im Vacuum über Vitriolöl verdunsten; man erhält gelbe Krystalle, die durch Umkrystallisiren farblos werden. — 2. Man löst Schwefelgold (erhalten durch Behandeln von Chlorgold mit Hydrothion, wahrscheinlich als AuS^2) in wässrigem Einfach-Schwefelnatrium und lässt die Lösung

krystallisiren. — Krystallisirt im 2- und 1-gliedrigen X-Systeme und bildet 6seitige Säulen mit dreiflächigen oder vierflächigen Spitzen. Wird an der Luft rasch braun und gibt beim Erhitzen Wasser und Schwefeldämpfe. Löslich in Wasser und Weingeist. Säuren geben in der Lösung einen gelbbraunen Niederschlag, welcher 1 At. Gold und 1 bis 2 At. Schwefel enthält; zugleich entweicht Hydrothion. Die Lösung zersetzt sich schnell an der Luft und wird braun. YORKE (*Chem. Soc. J.* 1, 236).

			YORKE. (Mittel.)
Au	199,0	60,75	60,04
Na	23,2	7,10	7,31
2S	32,0	9,89	10,36
8HO	72,0	22,26	21,91
NaS, AuS + 8Aq	326,2	100,00	99,62

Hydrothion-Schwefelnatrium löst in der Kälte nur sehr wenig Schwefelgold, beim Erwärmen wird Gold reducirt.

B. *Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron.* — a. Man löst Dreifach-Chlorgold und unterschwefligsaures Natron in sehr wenig Wasser, mischt die beiden Lösungen und setzt Weingeist hinzu; es entsteht ein Niederschlag, welcher aus dem Doppelsalze besteht, während tiefschwefelsaures Natron und Chlornatrium gelöst bleiben. $8(NaO,S^2O^2)+AuCl^3+4HO=[3(NaO,S^2O^2)+AuO,S^2O^2+4Aq]+2(Na,S^4O^5)+3NaCl$. Durch Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist wird das Salz in reinem Zustande erhalten als farblose Nadeln, die in starkem Weingeist unlöslich, in Wasser leicht löslich sind und einen süfsen Geschmack haben.

			FORDOS u. GÉLIS.
Au	199,0	37,65	37,35
3Na	69,6	13,17	13,27
8S	128,0	24,21	24,33
12O	96,0	18,16	18,35
4HO	36,0	6,81	6,70
3(NaO,S²O²)+AuO,S²O²4Aq	528,6	100,00	100,00

Verliert beim Erhitzen in der Glasröhre zuerst Wasser, dann Schwefel und schweflige Säure. Bei 100° entweicht kein Wasser, aber zwischen 150° und 160° verliert das Salz 6,4 bis 7 Proc. ohne Zersetzung. An der Luft nimmt es innerhalb 24 Stunden das Wasser wieder auf. Beim raschen Erhitzen wird es zersetzt und gibt schwefelsaures Natron und metallisches Gold. Salpetersäure wirkt schnell darauf ein und bildet Schwefelsäure. Hydrothion und lösliche Schwefelmetalle fällen die Lösung braungelb. Iodtinctur gibt in concentrirter Lösung keinen Niederschlag, wird die Lösung aber nach dem Sättigen mit Iod stark mit Wasser verdünnt, so wird reines gelbes Einfach-Iodgold ausgeschieden, während Iodnatrium und tiefschwefelsaures Natron in der Lösung bleiben. $[3(NaO,S^2O^2)+AuO,S^2O^2]+2J=AuJ+NaJ+2NaO,S^4O^5$. Das Einfach-Iodgold wird durch die Einwirkung des Iodnatriums bald in metallisches Gold und Dreifach-Iodgold zersetzt, da es aber im ersten Augenblick frei von Dreifach-Chlorgold ausgeschieden wird, so ist dies ein Beweis, dass das unterschwefligsaure Salz kein Goldoxyd enthält. — Das Gold wird aus diesem Salze nicht durch Eisenvitriol, Einfach-Chlorzinn oder Kleesäure ausgeschieden; Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Pflanzensäure scheiden weder Schwefel,

noch schweflige Säure aus; in der Kälte wird es nur durch Salpetersäure zersetzt. Chlorbaryum gibt einen in Wasser löslichen Niederschlag, der durch Weingeist vollständig abgeschieden wird; er besteht wahrscheinlich aus dem entsprechenden unterschwefligsauren Goldoxydul-Baryt. — FORDOS und GÉLIS empfehlen eine Lösung dieses Salzes, welches in 1000 Thl. Wasser 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thl. Salz enthält zum Fixiren der daguerreischen Bilder statt der gebräuchlichen Mischung von Chlorgold und unterschwefligsaurem Natron.

Bei weiterer Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron auf Chlorgold wird unter andern Producten eine braune, in Wasser und Weingeist unlösliche Masse gebildet, die mehr Gold als das oben beschriebene Salz zu enthalten scheint und mit überschüssigem Goldsalz in Schwefelsäure und metallisches Gold zersetzt wird.

b. Eine andere Verbindung von unterschwefligsaurem Natron und Goldoxydul von der Formel $3NaO,S^2O^2 + AuO,S^2O^2 + 5Aq$ ist von HIMLY dargestellt (*Ann. Pharm.* 59, 95). W.⌉

C. *Unterschwefligsaures Goldoxyd-Natron.* — Man tröpfelt Chlorgoldlösung, frei von überschüssiger Säure, in wässriges unterschwefligsaures Natron, so dass dieses etwas überschüssig bleibt. Bei Ueberschuss der Goldlösung wird Schwefelgold gefällt. Das sich anfangs röthende Gemisch wird bald farblos. Es hält keine Schwefelsäure und scheint neben unterschwefligsaurem Goldoxyd-Natron auch tiefschwefelsaures zu enthalten. FORDOS u. GÉLIS (*N. J. Pharm.* 4, 338).

⌈D. *Schwefelsaures Goldoxydul-Natron?* — Ist in der Lösung farblos, aber mittelst Weingeist aus der Lösung ausgefällt, ist es im zurückgeworfenen Lichte gelb wie Knallgold, bei durchfallendem Licht roth wie Goldpurpur. Gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxyds und mit Bleisalzen eine rothe vollkommen unlösliche Verbindung. Seine Zusammensetzung entspricht der des Salzes B, b. HIMLY. W.⌉

[681] E. *Dreifach-Iodgoldnatrium.* — Die Lösung des Dreifach-Iodgoldes in wässrigem Iodnatrium, durch Digestion erhalten, liefert sehr zerfliefsliche, stark glänzende, schwarze 4seitige Säulen. JOHNSTON.

F. *Dreifach-Bromgoldnatrium.* — Von Ansehen und Farbe des Kaliumsalzes; scheint nicht zu verwittern; löst sich langsam, mit tief rothgelbbrauner Farbe, in Wasser. BONSDORFF.

G. *Dreifach-Chlorgoldnatrium.* — Man dampft die Lösung von 4 Th. Gold in Salpetersalzsäure zur Trockne ab, löst den Rückstand in 8 Th. Wasser, fügt dazu 1 Th. Kochsalz, dampft auf 4 Flüssigkeit ab, und lässt zum Krystallisiren erkalten. Bei mehr Kochsalz schiefst dieses zuerst für sich an; bei weniger bleibt freies Chlorgold in der Mutterlauge. FIGUIER (*J. Pharm.* 6, 64; 8, 157; auch *Repert.* 14, 169; *Schw.* 35, 342; *N. Tr.* 6, 2, 301 u. 8, 218). — Pomeranzengelbe, lange 4seitige Säulen, FIGUIER, grofse rhombische Säulen und Tafeln, BERZELIUS u. JOHNSTON. Morgenrothe 4seitige Säulen mit 4 Flächen zugespitzt und wieder abgestumpft; oder 6seitige Säulen. BLEY (*N. Br. Arch.* 22, 70). — Die Krystalle sind luftbeständig. FIGUIER. Sie verlieren ihr Wasser nur schwierig; bei 2stündigem behutsamen Schmelzen blofs 1,12 Proc. Wasser, und erst bei starkem und anhaltendem Erhitzen alles, jedoch neben Chlor. BERZELIUS u. JOHNSTON. Das Salz entwickelt in der Rothglühhitze allmälig Chlor, doch wird nur bei längerem Erhitzen das Chlorgold völlig zersetzt. FIGUIER.

	Trocken.			Krystallisirt.		Berzelius u. Johnston.	Thomson.	Figuier.
NaCl	58,6	16,11	NaCl	58,6	14,66	14,47	14,85	14,1
Au	199	54,70	Au	199	49,78	49,50	49,51	69,3
3 Cl	106,2	29,19	3 Cl	106,2	26,56	26,50	17,82	
			4 HO	36	9,00	9,53	17,82	16,6
NaCl,AuCl³	363,8	100,00	+4Aq	399,8	100,00	100,00	100,00	100,0

Behandelt man das Salz mit Salpetersalzsäure, nach dem beim Chlor-Gold-ammonium (III, 673) unter (1) angegebenen Verfahren, so erhält man ein ganz entsprechendes rothes Salz, nur dass die beim Abdampfen bleibende Salzmasse nicht purpurn, sondern blutroth ist. Johnston.

H. *Goldoxydnatron-Chlornatrium.* — Zeigt dieselben Verhältnisse, wie Goldoxydkali-Chlorkalium. — Auch in kochender Kochsalzlösung löst sich das Goldoxyd auf dieselbe Weise wie in kochender Chlorkaliumlösung. Pelletier.

Gold und Lithium.

Dreifach-Chlorgoldlithium. — Die Chlorgoldlösung, mit Chlorlithium abgedampft, liefert pomeranzengelbe 4seitige Nadeln. Hält das Chlorlithium Chlorkalium, so schiefst zuerst das Chlorgoldkalium an. Die sehr zerfliefslichen Krystalle werden bei 100° durch Verlust ihres Wassers undurchsichtig, und werden schon über der Weingeistlampe völlig in Chlorgas [682] und in ein Gemenge von Gold und Chlorlithium zersetzt. Johnston.

Gold und Baryum.

A. *Goldoxyd-Baryt.* — Beim Vermischen der normalen Chlorgoldlösung mit Barytwasser fällt eine Verbindung von viel Goldoxyd mit Baryt und wenig Salzsäure nieder, welcher sich nicht durch Wasser, sondern nur durch concentrirte Salpetersäure, die man nachher zur Abscheidung des Goldoxyds verdünnt, Baryt und Salzsäure entziehen lässt. Pelletier.

[B. *Unterschwefligsaures Goldoxydul-Baryt?* — Wie das Natronsalz B, a. In Wasser etwas löslich, unlöslich in Weingeist Mit Schwefelsäure behandelt gibt es ein saures Goldoxydulsalz, welches unkrystallisch ist, stark sauer reagirt und bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzt wird. Fordos u. Gélis. W.]

C. *Dreifach-Iodgoldbaryum.* — In wässrigem Iodbaryum löst sich Dreifach-Iodgold mit rothbrauner Farbe. Johnston.

D. *Dreifach-Bromgoldbaryum.* — Luftbeständige rothbraune Säulen. Bonsdorff.

E. *Dreifach-Chlorgoldbaryum.* — Gelbe, zu Tafeln verkürzte, rhombische Säulen. *Fig.* 61. u' : u = 105°. In trockner Luft beständig, in feuchter zerfliefsend. Bonsdorff.

F. *Goldoxydbaryt-Chlorbaryum?* — Bei der Fällung der Chlorgoldlösung durch überschüssigen Baryt bleibt eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen an der Luft ein violettes Gemenge von Goldoxyd und kohlensaurem Baryt fallen lässt, und welche durch überschüssigen Baryt nicht zersetzbar ist. Pelletier. — Goldauflösung, zuvor mit einer hinreichenden Menge salzsauren Baryts versetzt, gibt mit Barytwasser keinen Niederschlag. Oberkampf. — Goldoxyd löst sich in kochendem wässrigen Chlorbaryum, wie in kochendem Chlorkalium. Pelletier.

Fällt man aus der mit salzsaurem Baryt gemischten Goldlösung durch

Schwefelsäure schwefelsauren Baryt, so reifst dieser alles Goldoxyd mit sich nieder. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 14, 376).

Gold und Strontium.

A. *Dreifach-Iodgoldstrontium.* — Wässriges Iodstrontium löst Dreifach-Iodgold zu einer rothbraunen Flüssigkeit. JOHNSTON.

B. *Dreifach-Chlorgoldstrontium.* — Gelbe, luftbeständige rhombische Säulen. V. BONSDORFF.

C. *Goldoxydstrontian-Chlorstrontium.* — Die mit einer hinreichenden Menge von Chlorstrontium versetzte Chlorgoldlösung ist nicht mehr durch Strontianwasser fällbar. OBERKAMPF.

Gold und Calcium.

A. *Dreifach-Chlorgoldcalcium.* — Strahlig vereinigte, lange rhombische Säulen, in trockner Luft beständig, in gewöhnlicher zerfliefslich. BONSDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
CaCl	55,4	15,36	CaCl	55,4	13,36	13,70
$AuCl^3$	305,2	84,64	$AuCl^3$	305,2	73,61	71,53
			6HO	54	13,03	14,77
CaCl,$AuCl^3$	360,6	100,00	+ 6Aq	414,6	100,00	100,00

B. *Goldoxydkalk-Chlorcalcium.* — Wie bei Strontium.

[683]

Gold und Magnium.

A. *Goldoxyd-Bittererde.* — Aus der normalen Chlorgoldlösung fällt Bittererde beim Erhitzen Goldoxyd-Bittererde. Bei nicht überschüssiger Bittererde hält der Niederschlag Goldoxydhydrat, Bittererde und Chlorgold. Bei überschüssiger Erde ist diese noch beigemengt. Kochendes Wasser zieht aus dem Niederschlage Chlormagnium mit Spuren von Goldoxyd und Bittererde; Salpetersäure entzieht die Bittererde, und lässt Goldoxydhydrat, wenn sie verdünnt, trocknes Goldoxyd, wenn sie concentrirt ist. PELLETIER.

B. *Dreifach-Bromgoldmagnium.* — Dunkelbraune rhombische Säulen, ein wenig mit röthlicher Farbe durchscheinend; in trockner Luft beständig, in feuchter zerfliefsend. BONSDORFF.

C. *Dreifach-Chlorgoldmagnium.* — Citronengelbe, kurze rhombische Säulen. *Fig.* 61. $u^1 : u = 108°$. Verliert bei gelindem Erhitzen sein Krystallwasser und schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Chlor aushaucht und endlich austrocknet. Hält sich in erwärmter trockner Winterluft, zerfliefst in der Sommerluft. BONSDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
MgCl	47,4	13,44	MgCl	47,4	10,29	11,0
$AuCl^3$	305,2	86,56	$AuCl^3$	305,2	66,26	64,5
			12HO	108	23,45	24,5
MgCl,$AuCl^3$	352,6	100,00	+ 12Aq	460,6	100,00	100,0

D. *Goldoxydbittererde-Chlormagnium?* — Nach dem Fällen der Chlorgoldlösung durch überschüssige Bittererde in der Hitze bleibt eine farblose, etwas Goldoxyd haltende, sich mit Salzsäure gelb färbende Flüssigkeit. PELLETIER.

Gold und Silicium.

Durch Gold gefärbter Glasfluss. — *Rubinglas.* — Feinvertheiltes metallisches Gold, Chlorgold, Knallgold, der Niederschlag aus der Chlor-

goldlösung durch Kali oder Kieselfeuchtigkeit, Goldpurpur u. s. w., mit einem Bleioxyd-haltenden Glase bei anhaltender gelinder Hitze geschmolzen, ertheilt ihm, je nach den Umständen, eine gelbe oder purpurrothe Farbe.

Bei dem Dunkel, in welches die Theorie des Rubinglases bis jetzt eingehüllt ist, in welchem Einige die noch nicht bestimmt erwiesene Oxydationsstufe des rothen Goldoxyds, Andere, minder wahrscheinlich, höchst fein vertheiltes metallisches Gold annehmen, möge es genügen, die wichtigeren Beobachtungen über seine Bereitung und seine Eigenschaften zusammenzustellen:

Man bereitet einen Glasfluss, die *Schmelze*, aus 5 Th. Quarzpulver, 8 Mennige, 1 kohlensaurem Kali und 1 Salpeter, schöpft ihn aus dem Glashafen in Wasser und pocht ihn. 1 Pfund dieser Schmelze wird gemengt mit 3 Loth krystallisirtem Borax, 45 Gran Zinnoxyd (dieses ist wesentlich nöthig), 45 Gran Antimonoxyd (dieses ist überflüssig) und der mit Wasser verdünnten Lösung von $^1/_{60}$ Ducaten in Salpetersalzsäure. Man schmelzt dieses Gemenge 12 Stunden lang (oder kürzer) bei sehr gelinder Hitze, lässt den Glashafen im Temperirofen abkühlen, zerschlägt ihn nach dem Erkalten, und erhält so das rohe Rubinglas, welches die Farbe des Topases besitzt. Dasselbe läuft bei gelindem Erhitzen, wobei Rauch nicht [684] nöthig, sondern sogar schädlich ist, allmälig durch und durch roth an; diese Röthung erfolgt schon während des Formens des Glases im Arbeitsloche. Schmelzt man durch Anwärmen geröthetes Rubinglas um, so verliert es alle Purpurfarbe und erhält Leberflecken, welche nichts sind als fein vertheiltes reducirtes Gold. Fehlt es dem Glase an Zinnoxyd, welches auf $^1/_{60}$ Ducaten wenigstens 30 Gran betragen muss, so färbt es sich schwächer roth, und zeigt dabei Leberflecken. Fuss (*J. pr. Chem.* 7, 417).

Goldpurpur, mit Borax, weifsem Glas oder Bleiglas gemengt und geschmolzen, bleibt darin unverändert, bis sich beim Schmelzpuncte des Goldes Kügelchen von Gold aus ihm ausscheiden und auf dem Boden des Tiegels sammeln. Bei stärkerm Feuer färbt sich das Glas gelb; bei noch stärkerm allmälig braungelb, grün und blaugrün, und bei noch heftigerm 8stündigen Feuer in einem stark ziehenden Windofen orange, morgenroth und purpurn. Die langsam abgekühlte Masse ist farblos, oder gelblich, aber, bis zum Erweichen erhitzt, wird sie purpurn oder violett. — Auf den Glashütten schmelzt man den Goldpurpur mit einem Flusse zu einem trüben, gelben Glase, fügt dieses zur zu färbenden Glasmasse, schöpft das Geschmolzene in Wasser aus, und erhält so ein topasgelbes Glas, welches mit lauter Goldkörnchen durchzogen ist. Dieses Schmelzen und Ausschöpfen in Wasser wird 4 bis 6 Mal wiederholt, bis das Glas purpurroth ist und keine Goldkügelchen mehr zeigt. Das sich im Anfange des Schmelzens ausscheidende Gold wird also allmälig vom Glase aufgenommen, und ertheilt ihm bei kleinerer Menge eine gelbe, bei gröfserer eine rothe Farbe. — Zinnoxyd ist ganz überflüssig; auch metallisches Gold, Chlorgold oder Knallgold liefern mit [zinnfreiem?] Glase dieselben Färbungen, und zwar eben sowohl bei Luftzutritt oder Zusatz von oxydirenden Mitteln, als ohne diese. Es hängt alles blofs von dem Grade und der Dauer des Feuers ab. — Der violette Goldpurpur, welcher reicher an Zinnoxyd ist, als der rothe, gibt nicht gerade ein violettes Glas. Ein Theil seines Zinnoxyds wird zu Metall reducirt, welches sich zu Boden setzt, ein andrer Theil bildet ein Email, welches sich theils als Schaum erhebt, theils an den Wandungen des Tiegels absetzt. Je stärker die Hitze, desto weniger reducirtes Zinn und desto mehr Email erhält man. — Das mit Gold gesättigte Glas ist undurchsichtig und gelb, und kann für sich keine andre Färbung annehmen. Man muss es bei anhaltendem starken Feuer mit mehr Krystallglas zusammenschmelzen; das so erhaltene Gemisch ist gelb, um so blasser, selbst farblos, je mehr man Krystallglas anwandte. Bei der Erweichungshitze färbt sich das gelbe Glas karminroth, das farblose weinroth. Erhitzt man das durch die Erweichungshitze geröthete Glas bis zum Schmelzen, so wird es entfärbt. Hierauf wieder bis zum Erweichen erhitzt, wird es violett, und wenn man so fortfährt, das Glas durch mäfsige Hitze zu erweichen, dann wieder einzuschmelzen, so färbt es sich bei der Erweichungshitze blau. Aber endlich entfärbt es sich beim Schmelzen, und nimmt beim Erweichen keine Farbe mehr an, aufser, wenn es wieder sehr lange und heftig geglüht wird, um

das Gold wieder darin gleichförmig zu vertheilen. GOLFIER-BESSEYRE (*Ann. Chim. Phys.* 54, 48).

Irgend ein Goldniederschlag, auf der Glashütte mit welchem Krystallglase zusammengeschmolzen, liefert ein wasserhelles Glas; Stücke hiervon, in einer Retorte, also bei Abhaltung alles Reducirenden geglüht, färben sich purpurroth. PROUST (*N. Gehl.* 1, 504).

[Dass farbloses goldhaltiges Glas beim Anwärmen die rothe Farbe annimmt, lässt sich nach H. ROSE (*Pogg.* 72, 556) am besten durch die Annahme erklären, dass in dem farblosen Glase ein kieselsaures Goldoxydul enthalten ist, welches zu seiner Bildung eine hohe Temperatur erfordert und ohne Zersetzung aushält; auf eine niedere Temperatur erwärmt scheidet sich ein Theil des Goldoxyduls aus und bewirkt die Färbung; bei stärkerer Hitze endlich wird das ausgeschiedene Goldoxydul reducirt und dadurch das Glas leberbraun und undurchsichtig. Ganz analog würde sich das durch Kupferoxydul gefärbte Glas verhalten. W.]

Gold und Scheel.

A. *Gold-Scheel.* — Gelb, sehr strengflüssig. DE LUYART.

B. *Dreifach-Schwefelscheel-Dreifach-Chlorgold.* — $AuS^3,3WS^3$. — Das Dreifach-Schwefelscheelkalium gibt mit Chlorgoldlösung ein durchsichtiges dunkelbraunes Gemisch, welches [685] an der Luft nach einigen Tagen einen durchscheinenden, sich beim Sammeln schwärzenden Niederschlag gibt. BERZELIUS.

Gold und Molybdän.

A. *Gold-Molybdän.* — 2 Th. Gold mit 1 Molybdän bildet ein schwarzes, sprödes Korn. HIELM.

B. *Molybdänsaures Goldoxyd.* — Molybdänsaures Kali gibt mit Chlorgoldlösung einen opermentgelben Niederschlag, welcher in Salzsäure, in Salpetersäure und ein wenig in Wasser löslich ist. RICHTER.

C. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Dreifach-Schwefelgold.* — $AuS^3, 3MoS^3$. — Das Gemisch aus normaler Chlorgoldlösung und Dreifach-Schwefelmolybdänkalium setzt erst nach 1 Stunde ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen schwarzes Pulver ab. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 277).

D. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Dreifach-Schwefelgold.* — $AuS^3, 3MoS^4$. — Der mit normaler Chlorgoldlösung und Vierfach-Schwefelmolybdänkalium erhaltene Niederschlag ist dunkelbraun. Beim Trocknen wird er unter einiger Zersetzung gelb, etwas metallglänzend; hierauf in einer Retorte geglüht, wird er unter Entwicklung von Schwefel dunkler; hierauf an der Luft erhitzt, verbrennt er zu schwefliger Säure und zu einem goldgelben Gemenge von Gold und Molybdänsäure, die sich bei starker Hitze sublimirt, und das Gold zurücklässt. BERZELIUS.

Chromsaures Kali fällt nicht die Chlorgoldlösung. THOMSON.

Gold und Mangan.

A. *Gold-Mangan.* — Durch Glühen des Goldes mit Braunstein in einem Kohlentiegel erhält man eine blassgelbgraue, sehr harte Mischung, strengflüssiger als Gold, welche sich etwas platt hämmern lässt, bevor sie springt, groben schwammigen Bruch zeigt, $^1/_9$ bis $^1/_8$ Mangan enthält, und deren Mangan sich an der Luft nur beim Schmelzen oxydirt. HATCHETT.

B. *Dreifach-Bromgoldmangan.* — Dunkelbraune rhombische Säulen, wenig, mit röthlicher Farbe durchscheinend, an feuchter Luft rasch zerfliefsend. BONSDORFF.

C. *Dreifach-Chlorgoldmangan.* — Gelbe rhombische Säulen, wohl isomorph mit dem Magniumsalze, in trockner Winterluft beständig, in der Sommerluft zerfliefsend. BONSDORFF.

Uebermangansaures Kali fällt nicht das Chlorgold. FROMHERZ.

[686] **Gold und Arsen.**

A. *Arsen-Gold.* — Glühendes Gold, den Dämpfen des Arsens ausgesetzt, schmilzt zu einem grauen, spröden Gemisch zusammen, welches von grobem Korn und leichtflüssig ist, und das Arsen nicht völlig bei 2stündigem Schmelzen im offenen Tiegel verliert. HATCHETT.

Arsensaures Natron gibt mit Chlorgoldlösung erst in der Hitze einen gelbweifsen Niederschlag. THOMSON.

B. *Dreifach-Schwefelarsen-Dreifach-Schwefelgold.* — $2AuS^3, 3AsS^3$. — Der anfangs gelbe, sich dann schwärzende Niederschlag gibt, nach dem Trocknen zerrieben, ein dunkelgelbbraunes Pulver, schmilzt leicht in der Retorte, verliert bei dunkelm Glühen etwas Operment, bleibt jedoch geschmolzen, und gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, dunkelgelbrothen Masse von dunkelbraunem Pulver (welches bei längerem Reiben Glanz und Farbe des Goldes annimmt, ohne dass das Wasser etwas löst), welche in der Weifsglühhitze in verdampfendes Schwefelarsen und zurückbleibendes Gold zerfällt. BERZELIUS.

C. *Fünffach-Schwefelarsen-Dreifach-Schwefelgold.* — a. *Einfach-saures.* — AuS^3,AsS^5. — Durch Fällung der Goldlösung mit drittelsaurem Fünffach-Schwefelarsennatrium. Dunkelbrauner Niederschlag, in reinem Wasser löslich. Die Lösung entfärbt sich durch Eisenvitriol unter Fällung eines gelbbraunen Stoffes. — b. *Anderthalb-saures.* — $2AuS^3,3AsS^5$. — Durch Fällung mit $2NaS,AsS^5$. — In Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. BERZELIUS.

Gold und Antimon.

Gold-Antimon. — Das Gold lässt sich leicht mit dem Antimon zusammenschmelzen; auch vereinigt es sich in der Glühhitze leicht mit den Dämpfen des Antimons. — Ein Gemisch aus 9 Th. Gold auf 1 Antimon ist weifs, sehr spröde, und zeigt einen porcellanähnlichen Bruch. $^1/_{1920}$ Antimon raubt dem Golde schon seine Dehnbarkeit. HATCHETT. Das Antimon der Verbindung wird oxydirt und verflüchtigt bei längerem Schmelzen derselben an der Luft.

Gold und Tellur.

A. *Tellur-Gold.* — 1. Fällt beim Vermischen der Chlorgoldlösung mit Hydrotellur oder Tellurkalium nieder. — 2. Bleibt beim Erhitzen von B. BERZELIUS.

Einfachtellursaures Kali fällt nicht das Dreifach-Chlorgoldkalium. BERZELIUS.

B. *Zweifach-Schwefeltellur-Dreifach-Schwefelgold.* — AuS^3, TeS^2. — Das Gemisch aus Chlorgoldlösung und Zweifach-Schwefeltellur-

kalium erscheint tief gelbbraun, undurchsichtig, und setzt nach einigen Tagen den gröfsten Theil [687] der Verbindung in voluminosen schwarzen Flocken ab. Dieselbe entwickelt bei der Destillation dunkel gefärbten Schwefel, und lässt graues, sprödes, leicht schmelzbares *Tellurgold*. Berzelius.

Gold und Wismuth.

Gold-Wismuth. — 11 Th. Gold bilden mit 1 Wismuth eine grünlichgelbe, sehr spröde Verbindung von feinkörnigem Bruche und 18,038 spec. Gew., also Verdichtung. $^1/_{1920}$ Wismuth reicht hin, das Gold spröde zu machen. Hatchett.

[Eine natürliche Legirung von Gold und Wismuth hat sich im Waschgold von Rutherford-County in Nordamerika gefunden, als kleine Körner von der Farbe des Palladiums. Spec. Gew. 12,4 bis 12,9. Hämmerbar, doch wird es zuletzt spröde. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer Kugel, die beim Erkalten krystallisirt. Beim Abtreiben vor dem Löthrohr gibt es einen weifsen Rauch, einen gelben Beschlag und ein Goldkorn ungefähr von der halben Gröfse der Probe. Shepard (*Sill. J.* (2) 4, 280.) Shepard hält diese Verbindung für ein Hüttenproduct; Gibbon und Klingman halten es für natürlich, da ja Wismuth in den südlichen Staaten von Nordamerika häufig vorkommt. W.]

Gold und Zink.

A. *Gold-Zink.* — a. 60 Th. Gold auf 1 Zink: Spröde. — b. 11 Th. Gold auf 1 Zink: Blassgrüngelb, spröde, von 16,937 spec. Gewicht, also Verdichtung. Hatchett. — c. 1 Th. Gold auf 1 Zink: Sehr weifs und hart, politurfähig, sich an der Luft nicht leicht oxydirend. Hellot. — d. 1 Th. Gold auf 2 Zink: Weifser als Zink, spröde, feinkörnig. Gehlen. — e. 1 Th. Gold auf 7 Zink: Soll nach Hellot in starker Hitze vollständig verdampfen.

B. *Dreifach-Bromgoldzink.* — Dunkelbraunrothe Säulen, auch in trocknerer Luft schnell zerfliefsend. Bonsdorff.

C. *Dreifach-Chlorgoldzink.* — Die luftbeständigen Krystalle sind mit denen des Chlorgoldmagniums isomorph und von gleicher Farbe. Bonsdorff.

Gold und Kadmium.

Dreifach-Chlorgoldkadmium. — Dunkelgelbe luftbeständige Nadeln. Bonsdorff.

Gold und Zinn.

A. *Gold-Zinn.* — Durch geringe Mengen von Zinn wird das Gold weniger ductil, jedoch nicht spröde. 11 Th. Gold auf 1 Zinn geben ein sehr blassgelbes, nur wenig streckbares Gemisch, von feinkörnigem Bruche und 17,307 spec. Gewicht, also Verdichtung. Die Trennung beider Metalle ist äufserst schwierig, gelingt am besten durch Schmelzen mit Schwefelantimon. Hatchett. — Beim Vermischen von concentrirten Lösungen des Chlorgolds und überschüssigen salzsauren Zinnoxyduls fällt Goldzinn als ein schwarzbraunes Pulver nieder, welches unter dem Polirstahl metallglänzend und blassgelb wird, und durch Schmelzen ein weifses, sprödes Korn liefert. Berzelius.

B. *Zinnsaures Goldoxydul?* — Cassius's *Goldpurpur*, *Purpura mineralis Cassii.*

Bildung. 1. Beim Zusammenbringen der Chlorgoldlösung mit einer Lösung eines Zinnsesquioxydulsalzes. — Reines salzsaures [688] Zinnoxydul bewirkt mit der Chlorgoldlösung bei gröfserer Concentration statt eines purpurnen einen braunen Niederschlag von Goldzinn; nur bei sehr grofser Verdünnung erhält man Purpur. Berzelius. — Auch eine sehr verdünnte Lösung des salzsauren Zinnoxyduls gibt mit Goldlösung keinen Purpur, sondern ein schwarzbraunes undurchsichtiges Gemisch, welches wohl die Legirung von Zinn und Gold hält; dasselbe röthet sich aber in einem offnen Gefäfse von oben nach unten und setzt sehr langsam einen sehr schönen Purpur ab, der jedoch nicht immer in Ammoniak löslich ist. Fuchs. — Das braune Pulver entsteht nur bei überschüssiger Zinnlösung; bei vorwaltender Goldlösung fällt reines Gold nieder. Oberkampf. — Wenn beide Flüssigkeiten möglichst neutral sind, oder wenn das salzsaure Zinnoxydul vorwaltet, so fällt metallisches Gold mit brauner, blauer oder grüner Farbe nieder, welches beim Erwärmen mit überschüssiger Goldlösung schwierig in Purpur verwandelt werden kann; aber bei Gegenwart von Salpetersäure kann durch ihre oxydirende Wirkung Purpur entstehen. Buisson. — Die Farbe des Purpurs ist bei weniger Zinnlösung lebhaft roth, bei mehr violett. Oberkampf. Sie ist violett bei vorwaltendem salzsauren Zinnoxyd. Buisson. — Wenn die Zinnlösung mehr Oxydul als Oxyd enthält, oder nicht hinreichend verdünnt ist, so entsteht ein dunkler, fast schwarzer Niederschlag, welcher in feuchtem Zustande ebenfalls in Ammoniak löslich ist, aber mit ganz brauner Farbe; nach dem Trocknen ist er schwarz, gibt beim Glühen Wasser, und lässt ein ziegelfarbiges Gemenge von Gold und Zinnoxyd. Berzelius. — Hält das salzsaure Zinnsesquioxydul einen sehr grofsen Ueberschuss von Säure, so fällt statt des Purpurs metallisches Gold nieder. — Auch schwefelsaures Zinnoxydul gibt mit Goldlösung den Purpur, Proust; aber erst nach längerer Zeit. Sarzeau. — Salpetersaures Zinnoxydul liefert unter allen Umständen, auch bei concentrirten Lösungen, einen schönen Purpur. Fischer (*Schw.* 56, 363). — Auch metallisches Zinn, z. B. Stanniol, fällt aus der sauren Chlorgoldlösung Purpur. — Salzsaures Zinnoxyd gibt mit Goldlösung keinen Niederschlag, Proust. Hierzu gefügtes Kali gibt einen braunen Niederschlag, der seine Farbe beim Trocknen behält; beim Erhitzen unter der Flüssigkeit wird er zu einem ziegelrothen, nach dem Trocknen einen muschligen Bruch zeigenden, Gemenge von Gold, Zinn und Zinnoxyd. Berzelius. — Einfach-Chlorgold, mit salzsaurem Zinnoxyd übergossen, liefert keinen Purpur. Schweigger-Seidel (*Schw.* 65, 265). — 2. Beim Uebergiefsen des Zinnsesquioxydulhydrats mit Chlorgoldlösung. — Bei zu langer Einwirkung zersetzt sich der Purpur wieder, besonders wenn die Goldlösung nicht verdünnt ist, indem sich ein Theil des Goldes zu Metall reducirt, und der andere als Oxyd, neben Zinnoxyd in der Salzsäure löst. Fuchs (*Kastn. Arch.* 23, 368). — 3. Beim Kochen des Goldoxyduls mit wässrigem zinnsauren Kali. Figuier. — 4. Beim Einwirken oxydirender Einflüsse auf Metallgemische, welche Gold und Zinn halten. — Beim Auflösen einer Legirung von 500 Th. Silber, 1 Gold und 25 Zinn in Salpetersäure entstehen 32,5 Th. eines wegen überschüssigen Zinnoxyds blassrothen Purpurs. Auch beim Auflösen von goldhaltigem Silber in gelind erwärmter Salpetersäure tritt Purpurbildung ein, wenn metallisches Zinn während der Auflösung zugefügt wird; Zinnoxyd ist ohne Wirkung. Legirungen des Goldes mit Zinn oder mit Zinn und Zink zugleich, liefern beim Auflösen in Salpetersäure Purpur, der mit der Zinnzinklegirung besonders schön ausfällt, während beim Auflösen in Salzsäure metallisches Gold für sich bleibt. Mercadieu (*Ann. Chim. Phys* 34, 147; auch *N. Tr.* 15, 2, 30). — Die Legirung von 1500 Th. Silber, 200 Gold und 350,5 Th. Zinn (unter Borax zusammengeschmolzen, um alle Oxydation des Zinns zu hindern), liefert beim Auflösen in Salpetersäure 701 Th. bei 100° getrockneten Goldpurpur, welcher beim Glühen 53 Th. Wasser mit einer Spur Untersalpetersäure entwickelt. Hieraus ergibt sich die unten berechnete Zusammensetzung. Der auf solche Weisen aus Legirungen durch Salpetersäure [689] erhaltene Purpur erscheint homogen, ist aber dichter, als der gewöhnliche, um so dichter, je weniger Silber die Legirung enthielt, und

löst sich nicht in Ammoniak. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 34, 396). — 100 Th. Feile einer Legirung von 1 Th. Gold und 99 Kupfer, mit 3,5 Th. Zinn innig gemengt, liefert mit Salpetersäure keinen Purpur, mit kochendem Vitriolöl einen sehr schmutzigen. Ein inniges Gemenge von Zinn, Gold und viel Silber, oder von 2 Th. Gold, 7 Zinn und 900 Zucker oder phosphorsaurem Kalk liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure keinen Purpur. Dessgleichen nicht goldhaltiges Kupfer beim Erhitzen mit der Lösung des Zinns in kochendem Vitriolöl, wobei sich das Kupfer löst, und das Gold metallisch ausscheidet. SARZEAU. — Einige sehr zerfressene Münzen aus der römischen Kaiserzeit, in Frankreich aus der Erde gegraben, treten an wässriges Ammoniak beim Zusammenreiben Kupferoxyd ab; das Ungelöste besteht aus zwei verschieden schweren Pulvern, durch Schlämmen zu trennen; das leichtere schmutzigrothe Pulver ist ein Gemenge von Silberflittern und (Gold und Zinn haltendem) Goldpurpur, welcher nach dem Ausziehen des Silbers durch Salpetersäure purpurroth erscheint, doch öfters schmutzig, wegen beigemengten Schwefelsilbers. Auch wenn man die Feile der besser erhaltenen Münzen unter wiederholtem Befeuchten mit Essigsäure der Luft darbietet, und das gebildete essigsaure Kupferoxyd durch Wasser auszieht, so bleibt ebenfalls ein Gemenge von Silberflittern und Purpur, welcher, durch Salpetersäure vom Silber und durch Salzsäure vom Eisen der Feile befreit, schön gefärbt erscheint. SARZEAU (*N. J. Pharm.* 3, 373).

Darstellung. — 1. Man versetzt wässriges salzsaures Eisenoxyd so lange mit salzsaurem Zinnoxydul, bis die gelbe Farbe in die blassgrüne übergegangen ist, und fällt mit diesem Gemische die Goldlösung. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 318). So erhält man den schönsten Purpur; das in der Flüssigkeit enthaltene salzsaure Eisenoxydul ist ohne allen Einfluss. FUCHS. — Man füge zu 1 Th. *Liquor ferri muriatici* der Pharmac. Bor. 3 Th. Wasser, hierauf so lange die Lösung von 1 Th. Zinnsalz in 6 Th. Wasser, bis das Gemisch grünlich ist, und setze dann noch 6 Th. Wasser hinzu. (Wollte man dieses gleich anfangs zusetzen, so würde man den Uebergang der bräunlichen Farbe in die grünliche weniger deutlich wahrnehmen.) Andererseits löse man Gold in kochender Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure, jedoch so, dass der Ueberschuss der Säuren, besonders der Salpetersäure, möglichst vermieden wird, verdünne so weit, dass 1 Th. Gold auf 360 Th. Flüssigkeit kommt, und füge hierzu unter beständigem Umrühren so lange von der Zinnlösung, als ein Niederschlag erfolgt. So erhält man von 100 Th. Gold 312,5 Th. getrockneten Purpur, in Ammoniak löslich, das Glas stark färbend. Hält die Goldlösung 1 Th. Gold, statt in 360 Th. in 450 Th. Flüssigkeit, so erhält man bei 30 bis 35° ebenfalls einen guten Purpur; aber bei gewöhnlicher Temperatur setzt er sich nicht ab, und bei hierauf angebrachter Siedhitze fällt er in rothbraunen Flocken nieder, nicht in Ammoniak löslich, und die Glasflüsse nur schwach färbend. CAPAUN (*J. pr. Chem.* 22, 152). — 2. Man erwärmt 10 Th. Pinksalz (III, 89) mit 1,07 Th. Stanniol und 40 Th. Wasser bis zur Lösung des Zinns und setzt dann noch 140 Th. Wasser hinzu. $3(NH^4Cl, SnCl^2) + Sn = 3(NH^4Cl) + 2Sn^2Cl^3$; andererseits löst man 1,34 Th. Gold in nicht überschüssiger Salpetersalzsäure und fügt hierzu so viel Wasser, dass das Gemisch 480 Th. beträgt.

Endlich giefst man von ersterer Lösung in die letztere, gelinde erwärmte, allmälig, so lange ein Niederschlag erfolgt. Der sich bald absetzende Purpur wiegt nach dem Waschen und Trocknen bei 100° 4,92 Th.; das Filtrat ist sehr blassroth. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 39, 244). [690] — 3. Man bereitet a. eine neutrale Lösung von 1 Th. Zinn in Salzsäure; b. eine Lösung von 2 Th. Zinn in kalter Salpetersalzsäure (1 Th. Salzsäure auf 3 Salpetersäure), und erwärmt blofs zuletzt, falls es nöthig ist, so dass die Lösung kein Oxydul hält und daher Goldlösung nicht fällt; c. man löst 7 Th. Gold in Salpetersalzsäure (6 Th. Salzsäure auf 1 Salpetersäure) und verdünnt die ziemlich neutrale Lösung mit 3500 Th. Wasser. Zu dieser Lösung c fügt man zuerst die Lösung b, hierauf tropfenweise

die Lösung a, bis die richtige Farbe entsteht. Bei zu wenig a ist der Niederschlag violett, bei zu viel ist er braun. Man wäscht ihn schnell, damit die Flüssigkeit nicht zu lange einwirke. Will sich der Niederschlag nicht setzen, so giefst man das Gemisch langsam in ein Glas Wasser, dass es sich zu Boden senkt, und bewirkt nur langsam die Mischung der 2 Flüssigkeiten. BUISSON (*J. Pharm.* 16, 629). — Der so erhaltene Purpur wiegt blofs 6,2 Th.; er löst sich zwar in frischem Zustande in Ammoniak, färbt aber die Glasflüsse kaum röthlich; das Filtrat ist roth, setzt aber bei weiterem Zusatz von salzsaurem Zinnoxydul keinen Purpur mehr ab. CAPAUN. — LENTIN (*Scher. J.* 3, 30) tröpfelt in salzsaures Zinnoxydul so lange rauchende Salpetersäure, bis eine Probe des Gemisches mit der Goldlösung einen schönen Purpur gibt, und mischt dann.

4. Um einen *blauen Niederschlag* zu erhalten, bereitet man a. bei abgehaltener Luft eine möglichst neutrale Lösung von 3 Gramm Zinn in Salzsäure, und b. eine möglichst neutrale Lösung von 3 Gramm Gold in Salpetersalzsäure, und verdünnt jede dieser 2 Lösungen mit 1 Liter Wasser, erhitzt 10 Maafs Lösung a mit 3 Maafs Salpetersäure auf 50 bis 60°, fügt 1 Maafs b hinzu, und dann sogleich unter Schütteln Wasser. Der indigblaue (oder bei zu geringem Wasserzusatz violette Niederschlag) muss schnell durch Decanthiren gewaschen werden, da er bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit bei Luftzutritt erst violett, dann purpurn wird. GOLFIER BESSEYRE (*Ann. Chim. Phys.* 54, 40; auch *J. pr. Chem.* 20, 65).

Eigenschaften. Im feuchten Zustande dunkelpurpurroth, (dunkelbraun, BERZELIUS). Nach dem Trocknen braun, CAPAUN, BOLLEY.

	PROUST.	BERZELIUS.	BUISSON.	GAY-LUSSAC.	OBERKAMPF. violetter	OBERKAMPF. purpurner
Au	24	28,2	28,5	28,53	39,82	79,42
SnO^2	76	64,0	65,9	63,56	60,18	20,58
HO	. . .	7,6	. . .	7,56		
Cl	. . .	. . .	5,2	NO^5 Spur		
	100	99,8	99,6	99,65	100,00	100,00

Der von PROUST untersuchte Purpur war mit Goldlösung und salzsaurer Zinnlösung erhalten und gut getrocknet worden. Der von BERZELIUS untersuchte mittelst sehr verdünnter Lösungen von Dreifach-Chlorgold und Einfach-Chlorzinn. Der von BUISSON war nach (3) bereitet; hält die Zinnlösung viel Salpetersäure, so fällt nach BUISSON statt des Zinnoxyd-Chlorzinns, basisch salpetersaures Zinnoxyd nieder. Nach einem Wassergehalt scheint er gar nicht geforscht zu haben, und der Chlorgehalt ist zweifelhaft, da der Purpur nach BERZELIUS beim Glühen weder Salzsäure noch Chlorzinn entwickelt. — GAY-LUSSACS Purpur ist der aus der Goldsilberzinnlegirung durch Salpetersäure erhaltene, bei 100° getrocknet. — OBERKAMPFS violetter Purpur wurde durch Fällen der Goldlösung mit überschüssiger Zinnlösung erhalten; beim purpurnen waltete die Goldlösung vor. Die Analysen sind zum Theil deshalb schwankend, weil bei überschüssiger Zinnoxydlösung überschüssiges Zinnoxyd niederfällt, und bei überschüssiger Zinnoxydullösung sich braunes Goldzinn beimengt.

[691] Ueber die Zusammensetzung des Goldpurpurs herrschen folgende Ansichten: I. Er hält metallisches Gold mit Zinnoxydhydrat, (oder nach BUISSON mit Zinnoxyd-Chlorzinn). — 1. Die beiden Stoffe sind mechanisch gemengt; das höchst feinvertheilte Gold ist das färbende Princip, und das Zinnoxyd dient durch seine Zwischenlagerung auf ähnliche Weise zur Entwicklung der Farbe, wie die Alaunerde bei den Farblacken. BUISSON, SARZEAU. [Dann müsste ein Ueberschuss von Zinnoxyd die Purpurfarbe blofs verdünnen, aber nicht in die violette überführen können, und auch in den Farblacken ist die Alaunerde chemisch mit dem Farbstoff verbunden.] — 2. Das Gold ist mit dem Zinnoxyd chemisch verbunden. PROUST. Auch GAY-LUSSAC nimmt eine Verbindung durch Affinität oder wenigstens durch innige Adhäsion an. — II. Der Goldpurpur hält oxydirtes Gold. Diese Ansicht ist die wahrscheinlichere. — 1. Er enthält Goldoxydul. Goldpurpur, durch Kalilauge von überschüssigem Zinnoxyd befreit, hat die Zusammensetzung: $AuO, 3SnO^2 + 4Aq.$ (s. Berechnung a). Genau so ist der Goldpurpur zusammengesetzt, den man beim Kochen von Goldoxydul mit zinn-

saurem Kali, oder beim Eintauchen von Stanniol in die Chlorgoldlösung erhält, und der von BERZELIUS analysirte Goldpurpur hält gerade die doppelte Menge von Zinnsäure = $AuO, 6SnO^2 + 7$ Aq. FIGUIER. [6 Aq. passt besser; s. u. Berechnung b; aber der Ansicht von FIGUIER steht die Beobachtung von BERZELIUS entgegen, nach welcher der Purpur beim Glühen kein Sauerstoffgas entwickelt.] — SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 65, 265) betrachtet den Purpur als zinnsaures Goldoxydul-Zinnoxydul = $SnO, 3SnO^2 + AuO, 2SnO^2 + 6$ Aq. — 2. Der Goldpurpur enthält ein zwischen dem Oxydul und dem Oxyd liegendes purpurnes Goldoxyd = AuO^2. BERZELIUS, FUCHS, DESMAREST. — Er ist = $AuO^2, 2Sn^2O^3$ [etwa noch mit 4 At. Wasser? s. u. Berechnung c]. Dieses entspricht OBERKAMPFS Analyse des violetten Purpurs. BERZELIUS. [Aber dieser ist gerade nicht der ächte Purpur.] — Er ist = $2(SnO, SnO^2) + AuO^2, 2SnO^2 + 6$ Aq. (s. u. Berechnung d.) FUCHS (*Pogg.* 27, 634). — Die Bildung des Goldpurpurs aus dem Gemisch von salzsaurem Goldoxyd und salzsaurem Zinnsesquioxydul würde hiernach folgende sein: $AuO^3, 3HCl + 3(Sn^2O^3, 3HCl) = [2(SnO, SnO^2) + AuO^2, 2SnO^2] + 12HCl$.

Berechnungen nach den vorstehenden Hypothesen:

	At.	FIGUIER a.		At.	FIGUIER b.		At.	BERZELIUS c.		At.	FUCHS d.	
Au	1	199	42,51	1	199	27,99	1	199	37,20	1	199	28,31
Sn	3	177	37,82	6	354	49,79	4	236	44,11	6	354	50,35
O	7	56	11,97	13	104	14,62	8	64	11,96	12	96	13,66
HO	4	36	7,70	6	54	7,60	4	36	6,73	6	54	7,68
		468	100,00		711	100,00		535	100,00		703	100,00

Zersetzungen. Der Goldpurpur hält noch über 100° sein Wasser zurück, aber beim Glühen verliert er es, ohne zugleich ein permanentes Gas zu entwickeln, und färbt sich ziegelroth. BERZELIUS. — Aus dem geglühten Rückstande zieht Salpetersalzsäure das Gold, unter Rücklassung weissen Zinnoxyds. PROUST, BERZELIUS. Salzsäure ist darauf ohne Wirkung. BERZELIUS. — BERZELIUS betrachtet den geglühten Purpur als ein Gemenge von Gold und Zinnoxyd, indem beim Glühen das rothe Goldoxyd seinen Sauerstoff an das Zinnsesquioxydul unter Bildung von Zinnoxyd abtrete; denn auch ein inniges Gemenge von Goldoxyd und viel schwefelsaurem Kali gibt beim Glühen ein ziegelrothes Pulver, aus welchem Wasser das Salz zieht, während metallisches Gold bleibt. Nach FUCHS ist der geglühte Purpur nur als entwässerter zu betrachten, denn Quecksilber vermag kein Gold daraus auszuziehen; die Affinität der Zinnsäure zum rothen Goldoxyd hindert dessen Zersetzung. — Beim Schmelzen mit Salpeter liefert der Purpur zinnsaures Kali und ein weifses Korn von Goldzinn. BERZELIUS. Er verändert sich wenig beim glühenden Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Auch beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali [692] verändert er sich nicht und treibt keine Kohlensäure aus. BERZELIUS. [Dies spricht für die Ansicht von FUCHS, dass der geglühte Purpur die Zinnsäure noch in gebundenem Zustande hält.] Der Purpur wird durch salzsaures Zinnoxydul und andre desoxydirende Flüssigkeiten geschwärzt. DESMAREST (*J. Pharm.* 17, 219). — Salpetersalzsäure nimmt aus dem ungeglühten Purpur alles Gold nebst etwas Zinn auf, und lässt das meiste Zinnoxyd ungelöst. PROUST. Sie löst ihn leicht auf, unter anfänglicher violetter Färbung. BUISSON. — Salzsäure wirkt langsam ein, nimmt bei langem Kochen alles Zinn als Oxyd, frei von Oxydul, auf, und lässt alles Gold metallisch zurück. PROUST, FUCHS. [Dieses spricht für die Ansichten von FUCHS und von BERZELIUS und gegen die Ansicht von FIGUIER.] — Kochende Salpetersäure macht die Farbe des frischen Goldpurpurs lebhafter und löst etwas Zinnoxyd mit wenig Goldoxyd. PROUST. Auch kochende verdünnte Schwefelsäure erhöht die Farbe und zieht wenig Zinnoxyd aus. PROUST. — Durch langes Auskochen mit Wasser wird der noch feuchte Purpur nicht zersetzt, nur fällt er dann schneller zu Boden. ROBIQUET. Kochendes Kali ist auch auf den feuchten Purpur ohne Wirkung. BERZELIUS. Es entzieht das überschüssige Zinnoxyd. FIGUIER. — Quecksilber entzieht dem

frischen Purpur kein Gold, PROUST; auch nicht in der Wärme oder in der Sonne, und auch nicht dem geglühten Purpur, FUCHS. Es nimmt bei 100 bis 150° aus dem getrockneten und gepulverten Purpur alles Gold auf, und lässt Zinnoxyd. BUISSON. Bei dieser Hitze kann das Quecksilber reducirend auf das rothe Goldoxyd wirken. BERZELIUS. — Mit 4 Th. Bleioxyd und 1 Th. Borax zusammengeschmolzen, liefert der Purpur beim Zusatz von viel Boraxsäure ein violettes Glas, beim Zusatz von viel Kalihydrat ein rothes. BUISSON.

Der noch feuchte Purpur löst sich in wässrigem Ammoniak zu einer satt purpurrothen Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sowohl beim Abdampfen als beim Säurezusatz, aber, wofern sie nicht mit Purpur überladen ist, nicht beim Verdünnen mit Wasser, abgeschieden wird. PROUST. Nach dem Trocknen ist der Purpur nicht mehr löslich. BERZELIUS. Auch durch Gefrierenlassen des feuchten Purpurs wird ihm die Löslichkeit genommen. FUCHS. Der durch Sesquioxydulhydrat mit Goldlösung erhaltene Purpur, FUCHS, und der beim Auflösen von Goldsilberzinn in Salpetersäure erhaltene, GAY-LUSSAC, ist, wohl wegen gröfserer Dichtigkeit, auch in noch feuchtem Zustande nicht in Ammoniak löslich. — Die nicht völlig gesättigte Lösung ist ganz klar; aber die möglichst gesättigte erscheint zwar klar bei durchfallendem, aber etwas trüb bei auffallendem Lichte. Die Lösung im Dunkeln einige Wochen hingestellt, entfärbt sich von oben nach unten, während sich gallertartiger Purpur, mit metallischem Gold gemengt, zu Boden senkt; beim Schütteln erhält man zwar wieder eine rothe Flüssigkeit, welche aber den Purpur schnell wieder absetzt, und mit der Zeit scheidet sich immer mehr metallisches Gold ab. Erhält man die ammoniakalische Lösung in einer verschlossenen Flasche zwischen 60 und 80°, so setzt sie den Purpur rascher ab, ohne dass er sich beim Schütteln wieder löst. Verdunstet man die Lösung bei gelinder Wärme, so scheidet sich der Purpur in einem gallertartigen, nicht mehr in frischem Ammoniak löslichen, übrigens unveränderten Zustande ab. BERZELIUS (*Lehrbuch*). Die ammoniakalische Lösung des Goldpurpurs wird im Lichte violett, und setzt allmälig [693] alles Gold metallisch ab, während die wasserhelle Flüssigkeit zinnsaures Ammoniak hält, frei von Zinnoxydul. FUCHS.

Gold und Blei.

A. *Gold-Blei.* — 11 Th. Gold bilden mit 1 Blei ein blassgelbes Gemisch, so spröde wie Glas, von feinkörnigem Bruche und von 18,08 spec. Gewicht, also Ausdehnung. $^1/_{1920}$ Blei benimmt dem Golde schon die Dehnbarkeit. HATCHETT. Das Blei oxydirt sich beim Schmelzen der Verbindung an der Luft.

B. *Tellurbleigold?* — *Blättertellur* oder *Blättererz.* — X-System 4-gliedrig *Fig.* 23, 27, 28, 30, 32, 33 u. a. Gestalten. Spec. Gew. 6,84 BERTHIER, 7,22 PETZ. Weich und milde, sehr glänzend, dunkelbleigrau, von gleichem Pulver. Schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr, raucht unter bläulicher Färbung der Flamme und gelbem Beschlag der Kohle, und lässt nach längerem Blasen ein Goldkorn. Löst sich in Salpetersäure unter Rücklassung von Chlorblei und Schwefel. — Bei dem Abweichenden der Analysen, wohl durch Beimengung von andern Tellurerzen und von Schwefelblei bewirkt, lässt sich keine Berechnung wagen.

	Klaproth.	Brandes.	Berthier.	Petz.
Pb	54,0	55,49	63,1	
Cu	1,3	1,14	1,0	
Ag	0,5	Spur		
Au	9,0	8,44	6,7	6,48 bis 8,54
Te	32,2	31,86	13,0	
Sb	. .	. .	4,5	
S	3,0	3,07	11,7	
	100,0	100,00	100,0	

Gold und Eisen.

A. *Gold-Eisen.* — a. 11 Th. Gold auf 1 Eisen: Gelblichgrau, sehr dehnbar, hart, von 16,885 spec. Gewicht, also Ausdehnung. Hatchett. — b. 1 Th. Gold auf 1 Eisen: Grau. — c. 1 Th. Gold auf 4 Eisen: Silberweifs. Lewis.

B. *Kohlenstoff-Goldeisen.* — Gold verbessert nicht die Güte des Stahls, Faraday und Stodart; mehr als 4 Procent Gold machen ihn spröde. Bréant.

C. *Dreifach-Iodgoldeisen.* — Wässriges Iodeisen löst viel Dreifachiodgold und gibt eine krystallisirbare Verbindung. Johnston.

Gold und Kobalt.

A. *Gold-Kobalt.* — 18 Th. Gold bilden mit 1 Kobalt eine dunkelgelbe, sehr spröde Verbindung von erdigem, hellgelben Bruche. Ein Gemisch, welches $^1/_{65}$ Kobalt enthält, ist noch spröde; bei $^1/_{110}$ Kobalt ist es dehnbar. Hatchett.

B. *Chlor-Goldkobalt.* — Durch freiwilliges Verdunsten eines wässrigen Gemisches von Dreifach-Chlorgold und Einfach-Chlorkobalt erhält man luftbeständige, dunkelgelbe, lange rhombische Säulen. Bonsdorff.

[694]

Gold und Nickel.

A. *Gold-Nickel.* — Beide Metalle vereinigen sich leicht zu einem gelbweifsen, harten, sehr politurfähigen, äufserst dehnbaren Gemisch, dessen magnetische Kraft so grofs, wie die des Nickels ist. Lampadius (*Schw.* 10, 176).

B. *Chlor-Goldnickel.* — Grüngelbe niedrige Säulen, mit denen des Magniumsalzes isomorph. Bonsdorff.

Gold und Kupfer.

A. *Gold-Kupfer.* — *Rothe Karatirung.* Bei den Goldlegirungen ist die Mark in 24 Karat und das Karat in 12 Gran getheilt. Hiernach versteht man unter 24-karätigem Golde das ganz reine, unter 18-karätigem solches, welches in der Mark 18 Karat Gold auf 6 Karat Kupfer oder Silber (oder beide zugleich) enthält u. s. w. — Das Gold wird durch den Zusatz von Kupfer unter Ausdehnung röther, härter und leichter schmelzbar. Reines Kupfer vermindert wenig die Geschmeidigkeit des Goldes, Blei oder Antimon haltendes macht es spröde. — 22 Th. Gold auf 1 Kupfer hat ein spec. Gewicht von 17,157; bei 7 Th. Gold auf 1 Kupfer ist nach Musschenbroek die Härte am gröfsten. — Das Kupfer lässt sich aus der Mischung nicht vollständig durch Schmelzen an der Luft entfernen, selbst nicht, wenn, wie bei der Cupellation, viel Blei zugefügt wird; nur bei gleichzeitigem Zusatz von der ungefähr 3-fachen Silber- und der 24-fachen Blei-Menge zum Goldkupfer zieht sich alles Kupfer als Kupferoxyd-Bleioxyd in die Capelle. — Nach Macculloch lässt sich dem Gemische

durch erhitztes wässriges Ammoniak das Kupfer oberflächlich entziehen, so wie es sich auch dadurch reinigen lässt, wenn es durch Oxydation des Kupfers angelaufen ist.

B. *Gold-Kupfer-Zink.* — Gold gibt mit Messing ein sprödes, grobkörniges Metall. HATCHETT.

Gold und Quecksilber.

Gold-Amalgam. — Bildet sich schon in der Kälte, am schnellsten beim Hineinwerfen glühender Goldbleche in erwärmtes Quecksilber. Eine Goldstange, in kaltes Quecksilber getaucht, wird schnell weifs, und bald von Quecksilber durchdrungen; doch zeigt sie sich nach 4 Wochen noch dehnbar und mit sehr kleinen Krystallen bedeckt. Beim Erhitzen des Quecksilbers bis zum Kochen erfolgt bald die Lösung zum teigigen Amalgam. DANIELL. — Gelblichweifs; krystallisirt bei 6 Th. Quecksilber auf 1 Gold in 4-seitigen Säulen, welche in der Wärme schmelzbar sind. Beim behutsamen Abdestilliren des Quecksilbers bleibt das Gold dendritisch zurück. — Dient zur *heifsen Vergoldung.* Das durch Eintauchen glühenden Goldblechs in heifses Quecksilber erhaltene Amalgam wird nach dem Erkalten in einem steinernen Mörser mit Kochsalz und Wasser so lange gerieben, bis es ganz blank ist, dann durch Pressen in Gemsleder vom überschüssigen Quecksilber befreit.

[Ein natürliches Goldamalgam hat sich in Columbia in Begleitung von Platinerz gefunden in erbsengrofsen spröden Stücken. Es enthielt 57,40 Proc. Quecksilber, 38,39 Proc. Gold, 5,0 Silber entsprechend der Formel 5(Au, Ag) 12Hg. SCHNEIDER (*J. pr. Chem.* 43, 317). W.]

Gold und Silber.

[695] A. *Gold-Silber.* — Findet sich natürlich als *güldisch Silber* und *Elektrum.* — Die künstliche Mischung ist die *weifse Karatirung.* — Das Gold wird durch die Vermischung mit Silber unter geringer Ausdehnung härter, klingender und leichter schmelzbar, und seine Farbe geht durch's Blassgrüngelbe bald in das Weifse über; es verliert durch das Silber am wenigsten von seiner Geschmeidigkeit. Bei 2 Th. Gold auf 1 Silber ist das Gemisch am härtesten, MUSSCHENBROEK. Das Gemisch von 1 Th. Gold und 3 bis 4 Silber zeigt, nach dem Schmelzen rasch abgekühlt, ebenfalls das Spratzen (III, 593). G. ROSE (*Pogg.* 23, 181). — Wegen der Scheidung s. (III, 652 bis 655).

Schweifst man Goldpulver und Silberpulver nach dem von WOLLASTON beim Platin angewandten Verfahren zusammen, so erhält man ein damascirtes Metall; aber an den Berührungsstellen von Gold und Silber zeigt sich eine Legirung gebildet, also noch weit unter ihrem Schmelzpunkte. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435).

Das *natürliche Goldsilber* zeigt die Krystallformen des Goldes und Silbers und einen sehr veränderlichen Gehalt an beiden Metallen, womit spec. Gewicht und Farbe variiren. Die Annahme bestimmter stöchiometrischer Verhältnisse, zu welchen BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 34, 408; 45, 440) durch seine Analysen columbischer Erze geleitet wurde, hat sich in Folge der ausgedehnteren Analysen von G. ROSE (*Pogg.* 23, 161) als unzulässig erwiesen. Es folgen hier die Analysen mit dem fast reinen gediegenen Gold angefangen.

	a	a*	b	c	d	e	f	f*
Au	98,96	98,3	98	95,33	95,30	94,41	94,09	94,00
Ag	0,16	1,7	2	4,34	3,86	5,23	5,55	5,85
Cu	0,35	.	.	0,33	0,84	0,36	0,36	
Fe	0,05							
Pt	.	.	.	.	.	.	.	0,15
	99,52	100,0	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Die mit Sternchen bezeichneten sind in der engl. Ausgabe hinzugefügt.

a. Aus dem Goldsande von Schabrowski bei Katharinenburg; spec. Gew. 19,099, nach dem Schmelzen 19,10. Rose. — a.* Von unbekanntem Fundort. Levol (*N. Ann. Chim. Phys.* 27, 310). — b. Von Bucaramanga. Boussingault. — c. Vom Ural, in Rhombendodekaedern, nach dem Schmelzen von 18,791 spec. Gew. Awdejew (*Pogg.* 53, 153). — d. Vom Ural; Dodekaeder von 18,771, nach dem Schmelzen von 18,892 spec. Gew. Awdejew. — e. Aus dem Goldsande von Boruschka bei Nischne-Tagil, von 18,44 spec. Gew. Rose. — f. Vom Ural; Dodekaeder. Awdejew. — f.* Vom Senegal. Levol.

	g	h	i	k	k*	k**	l	m
Au	93,78	93,75	93,66	93,54	93,0	93	93,34	92,80
Ag	5,94	6,01	5,72	5,62	6,7	7	6,28	7,02
Cu	0,08	0,24	0,52	0,80			0,06	0,06
Fe	0,04						0,32	0,08
	99,84	100,00	99,90	99,96	99,7	100	100,00	99,96

g. Von Beresow. Rose. — h, i u. k. Vom Ural; Dodekaeder. Awdejew. — k.* Von Californien; spec. Gew. 16,23 (*Ann. Min.* (4) 16, 127) Rivot. — k** ebendaher; spec. Gew. 16,33. Teschemacher (*Ann. Soc. Q. J.* 2, 193). — l u. m. Von Katharinenburg. Rose.

	n	n*	o	p	p*	q	r	r*
Au	92,71	92,7	92,60	92,47	92,32	92,01	91,9	91,4
Ag	6,51	6,9	7,08	7,27	6,17	7,52	8,1	8,5
Cu	0,78	0,4	0,02	0,18	. .	0,30		
Fe			0,06	0,08	0,78	0,17		
	100,00	100,0	99,76	100,00	99,27	100,00	100,0	99,9

n. Vom Ural; Dodekaeder; spec. Gew. 18,11, nach dem Schmelzen 18,399. Awdejew. — n.* Von Californien. Levol. — o. Aus dem Goldsande Pawlowsk bei Beresow. Rose. — [696] p. Aus dem Goldsande von Nikolajewsk bei Miask. Rose. — p* Aus dem Flusssande der Grafschaft Wicklew in Irland; spec. Gew. 16,34. Mallet (*Phil. Mag. J.* 37, 393). — q. Aus der Bucharei Rose. — r. Diese Zusammensetzung hat sowohl das Elektrum von Quiebralomo, als das von Giron. Boussingault. — r* Von Californien; spec. Gew. 16,65. Rivot.

	s	t	u	u*	u**	u***	v	v*	v**
Au	91,88	91,36	91,21	91,0	90,96	90,9	90,76	90,12	89,61
Ag	8,03	8,35	8,03	8,7	9,04	8,7	9,02	9,01	10,05
Cu	0,09	0,29	0,76	0,3	. .	0,2	0,22	0,87	
Fe	Spur								
	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	99,8	100,00	100,00	99,66

s. Von Beresow. Rose. — t. Aus dem Goldsande von Boruschka; spec. Gew. 17,955, nach dem Schmelzen 17,965 Rose. — u. Vom Ural; Dodekaeder; spec. Gew. 17,74, nach dem Schmelzen 18,35. Awdejew. — u.* Aus dem nördlichen Brasilien. Levol. — u.** Von Californien. Oswald (*Pogg.* 78, 96). — u.*** Von Californien; spec. Gew. 51,7. Rivot. — v. Von Boruschka; spec. Gew. 17,588, nach dem Schmelzen 17,745. Rose. — v* Von Californien. Henry (*Phil. Mag. J.* 34, 205). — v.** Ebendaher. Hoffmann (*Ann. Pharm.* 70, 255).

	a	a*	b	c	d	e	f	g
Au	89,35	89,1	88,65	88,58	88,24	88,15	87,40	87,94
Ag	10,65	10,5	10,64	11,42	11,76	11,85	12,07	12,06
Cu	Spur		0,09	. .	. .	. .	0,09	
Fe		0,2	0,35	. .	. .	. .	Spur	
	100,00	99,8	99,73	100,00	100,00	100,00	99,56	100,00

a. Aus dem Goldsande von Nikolajewsk; spec. Gew. 17,484, nach dem Schmelzen 17,725. Rose. — a.* Von Californien; spec. Gew. 17,55. Rivot. — b. Aus der Grube Newinsk. — c. Von Llano. Boussingault. — d. Von Mal-

peso; spec. Gew. 14,706 [?]. BOUSSINGAULT. — e. Von Baja bei Pamplona. BOUSSINGAULT. — f. Aus dem Goldsande von Andrejewsk bei Miask; spec. Gew. 17,402; nach dem Schmelzen 17,542. — ROSE. — g. Von Rio Sucio; spec. Gew. 14,690 [?]. BOUSSINGAULT.

	h	h*	h**	i	k	l	l*
Au	87,31	86,8	86,57	86,10	84,89	84,5	84,5
Ag	12,12	11,3	12,33	13,19	14,68	15,5	15,3
Cu	0,08	0,9	0,29	Spur	0,04		
Fe	0,24	. . .	0,24		0,13		
	99,75	99,0	99,43	99,29	99,74	100,0	99,8

h. Von Gozuschka bei Nischne-Tagil. ROSE. — h.* Goldblättchen vom Senegal. LEVOL. — h.** Von Californien; spec. Gew. 15,63. HENRY. — i. Aus dem Goldsande von Petropawlowsk bei Bogoslowsk; spec. Gew. 16,896, nach dem Sckmelzen 16,964. ROSE. — k. Aus der Grube St. Barbara zu Füses in Siebenbürgen. ROSE. — l. Von Ojas Anchas. BOUSSINGAULT. — l.* Goldstaub vom Senegal. LEVOL.

	m	n	o	p	q	r	s	t
Au	83,85	82,4	82,1	79,00	76,41	74,4	74	73,68
Ag	16,15	17,6	17,9	20,34	23,12	25,6	26	26,32
Cu	Spur			0,66	0,03			
Fe	Spur	. .	. .		Spur			
	100,00	100,0	100,0	100,00	99,56	100,0	100	100,00

Aus dem Goldsande von Boruschka; spec Gew. 17,061. ROSE. — n. Von Trinidad bei Sta. Rosa de Osos. BOUSSINGAULT. — o. Von Vega de Supia. BOUSSINGAULT. — p. Vom Ural; Tetraeder, nach dem Strecken von 16,03, spec. Gew. AWDEJEW. — q. Von Titiribi in Columbien. ROSE. — r. Von Marmoto, Grube Sebastian. Messinggelbe Krystalle. BOUSSINGAULT. — s. Von Titiribi. BOUSSINGAULT. — t. Von Guamo. BOUSSINGAULT.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Au	73,45	73,4	70,86	64,93	64,52	64	60,98	60,49	28
Ag	26,48	26,6	28,30	35,07	35,48	36	38,38	38,74	72
Cu, Fe			0,84				0,33	0,77	
	99,93	100,0	100,00	100,00	100,00	100	99,69	100,00	100

a. Von Marmato; Oktaeder und Würfel von 12,666 spec. Gew. BOUSSINGAULT. — b. Von Otra Mina bei Titiribi. BOUSSINGAULT. — c. Vom Ural; Oktaeder; spec. Gew. nach dem Schmelzen 15,627. Die goldreicheren Legirungen zeigen Dodekaeder, die goldärmeren Tetraeder und Oktaeder. AWDEJEW. — d. Von Sta. Rosa de Osos; spec. Gew. 14,149 [?]. BOUSSINGAULT. — e. Aus Siebenbürgen. BOUSSINGAULT. — f. Elektrum von Schlangenberg in Sibirien. KLAPROTH. — g. Von Siränowski am Altai; spec. Gew. nach dem Schmelzen 14,556. ROSE. — h. Von Veröspatak in Siebenbürgen. ROSE. — i. Güldisch Silber von Kongsberg. FORDYCE.

B. *Tellur-Goldsilber.* — a. *Güldisches Tellursilber.* — Findet sich in undeutlichen Krystallen, welche dem 2- und 1-gliedrigen System anzugehören scheinen; von flachmuschlichem Bruch, und 8,72 bis 8,83 spec. Gew. Bald wenig geschmeidig, bald gar nicht. Von stärkerem Glanze und etwas dunklerer Farbe als das reine Tellursilber. PETZ (*Pogg.* 57, 470).

[697]

			PETZ (von Nagyag).
5Ag	540	48,09	46,76
Au	199	17,72	18,26
6Te	384	34,19	34,98
5AgTe,AuTe	1123	100,00	100,00

b. *Schrifttellur* oder *Schrifterz*. — Spitzes Rhomboeder *Fig.* 151 und stumpfes mit halb so langer Axe und entscheitelt, *Fig.* 142. BREITHAUPT (*Schw.* 52, 170). Nach Andern entweder zum 2- und 2-gliedrigen oder zum 2- u. 1-gliedrigen System gehörend, in Nadeln krystallisirt. — Von 8,28 spec. Gew. PETZ. Weich und milde. Lichtstahlgrau. Liefert, in einer offenen Röhre erhitzt, der Probe zunächst ein graues Sublimat von Tellur, davon entfernter ein weisses, zu klaren Tropfen schmelzbares von telluriger Säure. Schmilzt auf der Kohle mit säuerlichem, nicht rettigartigem Geruch, unter weifsem Beschlag der Kohle zu einer dunkelgrauen Metallkugel, welche bei langem Blasen in blassgelbes Goldsilber übergeht, im Augenblick des Erstarrens ein Erglühen zeigend. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersalzsäure unter Abscheidung von Chlorsilber, zu einer durch Wasser weiss zu fällenden Lösung.

Schrifttellur, von Offenbanya.			PETZ. a	PETZ. b	KLAPROTH.	BERZELIUS.
Ag	104	13,85	11,47	11,31	10	11,53
Au	199	26,50	26,97	26,47	30	24,00
7Te	448	59,65	59,97	58,81	60	51,50
Pb	. . .	. . .	0,25	2,75		1,50
Cu	. . .	. . .	0,76			
Sb	. . .	. . .	0,58	0,66		11,47
Fe; As; S						
$AgTe^4, AuTe^3$?	751	100,00	100,00	100,00	100	100,00

Das Erz a bestand aus feinen, das Erz b aus dicken Nadeln. PETZ (*Pogg.* 57, 472). Kupfer und Blei scheinen einen Theil des Silbers vertreten zu können.

c. *Weifstellur*. — X-System 2- u. 2-gliedrig? In Nadeln krystallisirt. — — Von 7,99 bis 8,33 spec. Gew. Weich, spröde. Silberweiss ins Gelbe. — Verhält sich vor dem Löthrohr wie Blättererz, nur dass es keine schweflige Säure entwickelt. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Rücklassung von Gold.

Weifstellur, von Nagyag.			PETZ. a	PETZ. b	PETZ. c	PETZ. d	PETZ. e	KLAPROTH.
Ag	104	15,14	14,68	10,69	7,47	10,40	12,78	8,50
Au	199	28,97	24,98	28,98	27,10	25,31	29,62	26,75
6Te	384	55,89	55,39	48,40	51,52	44,54	49,96	44,75
Pb	. . .	. . .	2,54	3,51	8,16	11,21	13,82	19,50
Sb	. . .	. . .	2,50	8,42	5,75	8,54	3,82	
S	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	0,50
$AgTe^3, AuTe^3$	687	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a sind weifse lange Säulen von 8,27 spec. Gew.; b: weifse dicke Säulen von 7,99 spec. Gew.; c: gelbliche kurze Säulen, minder leichtspaltbar von 8,33 spec. Gew.; d u. e: lichtgelbe derbe Massen, keine Spaltbarkeit zeigend. Das Silber wird zum Theil durch Blei vertreten, und das Tellur durch Antimon [?]. Wahrscheinlich sind Weifstellur und Schrifterz dasselbe Erz, und ihre gemeinschaftliche Formel ist $AgTe, 2AuTe^3$. PETZ (*Pogg.* 57, 473). Diese Formel würde nach dem in vorliegendem Handbuche doppelt so grofs angenommenen Atomgewicht des Goldes lauten: $AgTe, AuTe^6 = AgTe^4, AuTe^3$; aber hierfür geben die Analysen des Weifstellurs zu wenig Tellur, daher die Formel $AgTe^3, AuTe^3$ vorzuziehen sein möchte.

[698] C. *Gold-Silber-Kupfer*. — *Gemischte Karatirung*. — Bei der Verbindung des Goldes mit Kupfer und Silber zugleich findet gröfsere Ausdehnung statt, als bei der Verbindung mit Kupfer allein. 22 Th. Gold auf 1 Silber und 1 Kupfer hat ein spec. Gewicht von 17,344. Die Verbindung ist hart und mehr gelb, mehr roth oder mehr weifs, je nachdem Gold, Kupfer oder Silber vorwaltet.

D. *Goldsilber-Amalgam.* — Die Lösung von 1 Loth Gold in 100 Pfund Quecksilber ist flüssig, völlig durch Leder zu pressen. Löst man hierin noch 8 Loth Silber, und presst durch Leder, so bleiben in ihm 56,5 Loth Amalgam, welche 1 Loth Gold und 7,5 Loth Silber enthalten. Also hat sich alles Gold mit dem gröfsten Theil des Silbers als festes Amalgam ausgeschieden. WEHRLE (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 414).

Fernere Verbindungen des Goldes.

Mit Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

EINUNDVIERZIGSTES KAPITEL.

PLATIN.

Abhandlungen, das Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium zugleich betreffend:

FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 48, 177; auch *A. Gehl.* 2, 269. — *Ann. Chim.* 50, 5; auch *A. Gehl.* 3, 262. — *Ann. du Mus. d'hist. nat.* 7, 401; auch *Gilb.* 24, 209; auch *N. Gehl.* 2, 672.

VAUQUELIN. Zersetzung des Platinerzes. *Ann. Chim.* 88, 167; auch *Schw.* 12, 265 auch *A. Tr.* 24, 1, 273. — *Ann. Chim.* 89, 150; auch *Schw.* 24, 21.

BERZELIUS. Zerlegung des Platinerzes und Untersuchung der einzelnen Metalle; *Pogg.* 13, 435 u. 527; 15, 208.

OSANN. Russisches Platinerz und neue Metalle darin. *Pogg.* 8, 505; 11, 311; 13, 283; 14, 329; 15, 158. — *Kastn. Arch.* 10, 100; 16, 129.

Abhandlungen, blofs das Platin betreffend.

TH. SCHEFFER. *Abhandl. d. Schwed. Ak. d. Wissensch.* Hamb. u. Leipz. 1755. B. 14 S. 275.

MARGGRAF. *Chymische Schriften.* Berl. 1761. 1, 1.

BERGMAN. *Opusc.* 2, 166.

FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 48, 177; 49, 188.

Graf VON SICKINGEN. Versuche über die Platina. Mannheim 1782.

PROUST. *Ann. Chim.* 38, 146 u. 225; auch *Scher. J.* 7, 526. — *Ann. Chim.* 49, 177; auch *N. Gehl.* 1, 347.

BERZELIUS. Oxyd- und Chlor-Verbindungen des Platins. *Schw.* 7, 55; 34, 81. — Platinoxydkali *Jahresbericht* 9, 110.

EDMUND DAVY. Phosphor- und Schwefelplatin. *Phil. Mag.*; auch *Schw.* 10, 382. — Platinsalze. *Phil. Mag.* 20, 350. — Knallplatin. *Ann.* [699] *Phil.* 9, 229; auch *Schw.* 19, 91. — Platinmohr, Platinoxydul und schwefelsaures Platin. *Phil. Transact.* 1820; auch *Schw.* 31, 340.

VAUQUELIN. Schwefelplatin. *Ann. Chim. Phys.* 5, 260; auch *Schw.* 20, 394; auch *N. Tr.* 2, 2, 325. — Chlorplatin und Platinoxyd. *Ann. Chim. Phys.* 5, 264; auch *Schw.* 20, 398. — Dreifache Platinsalze und schwefelsaures Platin. *Ann. Chim. Phys.* 5, 392; auch *Schw.* 20, 451.

W. DÖBEREINER. Platinmohr. *Schw.* 54, 414; 63, 476; — *J. pr. Chem.* 1, 114; 369. — *Ann. Pharm.* 2, 1; 14, 10; 17, 67. — *Pogg.* 28, 181; 36, 308 u. 548. — Platinschwamm. *J. pr. Chem.* 17, 158; 28, 165. — Chlorplatin mit Alkalien. *Schw.* 66, 289. — *Pogg.* 28, 180. — Platinoxyd mit schwefliger Säure. *J. pr. Chem.* 15, 315.

FISCHER. Chlorplatin. *Pogg.* 9, 256. — *Schw.* 53, 108. — Platinsalmiak. *Kastn. Arch.* 14, 150.

V. BONSDORFF. Salze des Chlorplatins. *Pogg.* 17, 250; 19, 337. — Salze des Bromplatins. *Pogg.* 19, 343.

Gros. Platinoxydul-Ammoniaksalze. *Ann. Pharm.* 27, 241; auch *Ann. Chim. Phys.* 69, 204.
Reiset. Platinoxydul-Ammoniaksalze. *Compt. rend.* 10, 870; auch *Ann. Pharm.* 36, 111; auch *J. pr. Chem.* 20, 50. — *Compt. rend.* 11, 711; 18, 1100.
Peyrone. Platinoxydul-Ammoniaksalze. *Ann. Pharm.* 51, 1.
⌈**Raewsky.** Platinoxydul-Ammoniaksalze. *N. Ann. Chim. Phys.* Ausz. *Compt. rend.* 23, 353; 24, 1151; ferner: *Ann. Pharm.* 64, 309; 68, 316. — **Gerhardts** Bemerkungen darüber. *N. J. Pharm.* 14, 315.
Laurent u. **Gerhardt.** Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak. *Ann. Pharm.* 73, 223; *J. pr. Chem.* 46, 511.
Gerhardt. Ammoniakalische Platinverbindungen. *Compt. rend. trav. Chim.* 1849, 273. Ausz. *Ann. Pharm.* 76, 307. W.⌉

Geschichte. Die rohe *Platina* (spanisches Diminutiv von Plata, Silber) wurde zuerst im Goldsande des Flusses Pinto gefunden, kam zuerst als *Platina del Pinto* 1741 nach Europa, und wurde vorzüglich von Watson, Scheffer, Lewis, Marggraf, Bergman, Sickingen, Mussin-Pouschkin, Fourcroy u. Vauquelin, Wollaston, Descotils, Tennant, Berzelius, Edmund Davy u. Döbereiner untersucht.

Vorkommen des Platins. 1. Rein und gediegen, nur mit Palladiumkörnern gemengt, in Brasilien. Wollaston (*Schw.* 1, 364). — 2. In Verbindung mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Eisen, Kupfer und Blei, und bisweilen auch Silber, und gemengt mit Körnern von Osmiumiridium, von Gold, von Titaneisen, Chromeisen, Hyacinth, Spinell und Quarz, mit Goldamalgam, welches nach dem Ausziehen des Goldes durch Quecksilber zurückblieb, im *rohen Platinerz* oder in der *rohen Platina*, oder im *Platinsande*. Dieser findet sich meistens in Flüssen und aufgeschwemmtem Lande, selten anstehend. Im Pinto; in den Goldwäschereien von Barbacoas in der Provinz Antioquia, in der Provinz Choco in Neugranada, und in den Provinzen Matto grosso und Minas Geraes in Brasilien. Auf Brauneisensteingängen im verwitterten Syenit bei Sta. Rosa de Osos, in der columbischen Provinz Antioquia, Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 32, 204); im Thale des Jaky auf St. Domingo, Vauquelin (*Schw.* 1, 362); am westlichen Abhang des Urals, theils im aufgeschwemmten Lande, theils in Grünstein und Serpentin eingesprengt, vgl. G. Rose (*Pogg.* 31, 673); — im Ratoosgebirge auf Borneo. — Auch befinden sich in dem nördlich von Ava vorkommenden Goldsande eisengraue magnetische Körner, welche ungefähr 20 Proc. Platin und 60 Iridium halten, Prinsep (*Pogg.* 34, 380). — Der Goldsand des Rheines hält $^1/_{2400}$ Platin. Fr. Döbereiner (*N. Br. Arch.* 25, 57). Das aus dem Golde der Wilhelmshütte auf dem Harze gewonnene Palladium hält etwas Platin. Berzelius (*Pogg.* 34, 380). — D'Angy u. Villain (*Pogg.* 31, 16) fanden Platin im Bleiglanz von Consolens und Alloué, im Dpt. de la Charente; Berthier u. Becquerel (*Pogg.* 31, 590) fanden es nicht in diesem Bleiglanz, aber im Brauneisenstein von Alloué, Epénède, Planveille und Melle der Dpts. Charente und Deux Sèvres. — Das von Vauquelin (*Ann. Chim.* 60, 317) angegebene Vorkommen des Platins in einem Silbererze von Guadalcanal in Spanien erscheint nach den spätern Untersuchungen von Berzelius (*Lehrb.* 1826, 2, 168) zweifelhaft.

⌈In Erwin's Goldwascherei in Rutherford-County in Nordamerika hat sich Platin gefunden. Shepard (*Sill. Ann. J.* (2) 2, 253). — Nach Molnar (*Haidingers Berichte* 3, 412) findet sich Platin mit nickelhaltigem Gediegen-Eisen im Goldsande von Ohlápian in Ungarn. Kapetzky u. Kapera (*Haidingers Bericht*) stellten dies Vorkommen des Platins in Abrede, Molnar aber wiederholte seine Untersuchung und sammelte 34 Gran kleine Magneteisenkrystalle, denen Platintheile anhafteten, aus welchen er Platinsalmiak darstellte. (*Haidingers Berichte* 3, 475). — ⌈Nach Gueymard (*Compt. rend.* 29, 814) ist Platin im Fahlerz von Champoléon, Dep. des Hautes-Alpes und dem Bournonit von Saint-Arey an der Mure enthalten. — Nach Patterson (*Jahrb. d. Mineralogie* 1851, 351) und Teschemacher (*Sill. Ann. J.* (2) 10, 121) führt der Goldsand von Californien Platin. — Mallet fand Platin im Goldsand der Grafschaft Wicklow in Irland (*Phil. Mag. J.* 37, 393). L.⌉ — Nach Pettenkofers Untersuchungen (*Pogg.* 74, 316) scheint das Platin viel weiter verbreitet zu sein, als man bisher glaubte;

alles Silber, welches nicht dem von PETTENKOFER beschriebenen Reinigungsprocess unterworfen war (III, 653), scheint Platin zu enthalten. W.]

[700] *Zusammensetzung des rohen Platinerzes.*

	BERZELIUS.				SVANBERG.		
	a, α.	a, β.	b	c	d	e	f
Platin	78,94	73,58	86,50	84,30	86,16	84,34	55,44
Palladium	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66	0,49
Rhodium	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13	6,86
Iridium	4,97	2,35	. .	1,46	1,09	2,58	27,79
Osmium	. .	. .	. .	1,03	0,97	0,19	Spur
Eisen	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52	4,14
Kupfer	0,70	5,20	0,45	0,74	0,40	Spur	3,30
Mangan	. .	. .	. .	. .	0,10	0,31	
Osmium-Iridium	1,96	2,30	1,40		1,91	1,56	
Sandkörner				0,60			
Kalk	. .	. .	. .	0,12			
	98,75	97,86	98,92	98,08	101,17	100,29	

a. Von Nischne-Tagilsk am Ural, durch sehr dunkelgraue Farbe ausgezeichnet. α. sind die nicht magnetischen Körner, β. die magnetischen, zum Theil sehr polarischen. — b. Von Goroblogadat am Ural, ganz unmagnetisch. — c. Von Barbacoas, aus sehr grofsen Körnern bestehend. — Das Osmiumiridium ist den 3 Erzen in Gestalt von Körnern und Flittern beigemengt. Die Flittern sind zum Theil in die Körner des eigentlichen Platinerzes eingeschmolzen, und bleiben bei dessen Lösung in kochender Salpetersalzsäure zurück; ein Theil des Osmiums und Iridiums ist chemisch mit dem Platin vereinigt, und dieser wird beim Auflösen angegriffen. Der Verlust rührt zum Theil von verflüchtigtem Osmium her. BERZELIUS — d. Von Choco, durch den Magnet vom Eisenerz befreit. — e. Vom Pinto. Nach der Entfernung des Eisenerzes blieb ein Gemenge von viererlei Körnern: α. abgerundete, ziemlich glänzende, ins Bleigraue fallende Körner, von 17,88 spec. Gew.; diese wurden unter e analysirt. (β. Kantige, weniger glänzende hellgraue Körner von 17,08 spec. Gew.; γ. rauhe, etwas gelbliche Körner mit schwarzen Puncten, von 14,24 spec. Gew.; δ. schwarze glänzende Körner von 7,99 spec. Gew.). — f. Sogenanntes Osmiumiridium aus Südamerika von 16,94 spec. Gew. SVANBERG (*Pogg.* 36, 491).

Analysen sibirischer Platinerze durch OSANN (*Pogg.* 8, 505; 13, 283; 14, 329; *Kastn. Arch.* 16, 129).

Nach VAUQUELIN kommt auch Blei im amerikanischen Platinerz vor, was ich bestätigt gefunden habe. WÖHLER bemerkte auch Silber im amerikanischen Platinerz und Körner von Goldsilber im sibirischen.

Analyse des Platinerzes und Darstellung des Platins, Palladiums, Rhodiums, Osmiums und Iridiums.

A. *Nach VAUQUELIN, WOLLASTON u. Andern.*

1. Man behandelt das durch den Magnet vom meisten Eisenerz befreite Platinerz mit kalter verdünnter Salpetersalzsäure, welche Gold, Quecksilber und etwas Eisen auszieht. — Digerirt man amerikanisches Platinerz auf dem Wasserbade viele Tage lang mit concentrirter Salzsäure unter Erneuerung derselben, so lange sie sich braun färbt, so erhält man eine Lösung von sehr viel Eisen, viel Mangan wenig Blei, Kupfer, Quecksilber und Platin, und durch Schlämmen des Erzes mit Wasser ein weifses Pulver, von Chrom haltender Titansäure. Das so behandelte Erz lässt bei der nachherigen Behandlung mit Salpetersalzsäure blofs 2,6 Proc. unlöslichen Rückstand, aus glänzenden Schuppen und wenig schwarzem Pulver bestehend, während es ohne diese Behandlung 4,2 Proc. Rückstand liefert. GM.

2. Die hierauf getrocknete Platina wird nach VAUQUELIN in einer Retorte mit der 4-fachen Menge Salpetersalzsäure übergossen, welche $^2/_3$ Salzsäure von 22° Bm. gegen $^1/_3$ rauchender Salpetersäure von 44° Bm. enthält. Man erwärmt nach einiger Zeit gelinde, dann stärker zu Verjagung der überschüssigen Säure, bis die Masse beim Erkalten gesteht. (Besser [701] ist es, mit BERZELIUS den Platinsand blofs mit Salzsäure zu übergiefsen, und die Salpetersäure nur nach und nach zuzufügen, weil sonst viel Chlor verloren geht.) Man nimmt aus derselben

das Lösliche durch Wasser hinweg. (Beim Lösen des Rückstandes in Wasser entwickelt sich oft Chlor, weil das gebildete Zweifach-Chlorpalladium hierbei zum Theil zersetzt wird, BERZELIUS.) Den ungelöst bleibenden Theil behandelt man wiederholt auf dieselbe Weise mit entsprechenden Mengen von Salpetersalzsäure, bis diese sich nicht mehr braun färbt, wo ein schwarzes, $^1/_{27}$ des Ganzen betragendes Pulver (*OJ*) unaufgelöst bleibt. — Die bei diesen Destillationen übergehende saure Flüssigkeit (*Dest*) enthält nach LAUGIER (*Ann. Chim.* 89, 191) etwas Osmiumsäure.

3. Aus der salzsauren Auflösung von Platin, Palladium, Rhodium und etwas Iridium, von Eisen, Kupfer, Quecksilber und Blei, die so wenig als möglich Säure im Ueberschuss enthalten darf, wird entweder nach der neuern Methode von WOLLASTON durch Neutralisiren der etwa noch freien Säure und Hinzufügen von Cyanquecksilber das Palladium in, oft erst nach einiger Zeit erscheinenden, gelblichweifsen Flocken von Cyanpalladium gefällt, welche ausgewaschen und geglüht *Palladium* liefern.

4. Oder die salzsaure Auflösung wird nach dem ältern Verfahren von WOLLASTON und nach dem Verfahren von VAUQUELIN, ohne vorherige Fällung des Palladiums, nachdem sie ungefähr mit so viel Wasser verdünnt ist, dass auf 10 Th. Wasser 1 concentrirte Auflösung kömmt, sogleich mit einer Lösung von Salmiak vermischt, wo sich der gröfste Theil des Platins als Platinsalmiak niederschlägt. BERZELIUS empfiehlt, zuvor etwas Salpetersäure zuzufügen, damit sich kein Iridium dem Niederschlage beimische. CLOUD (*Schw.* 43, 316; auch *Gilb.* 72, 253) wendet eine in der Siedhitze gesättigte Salmiaklösung an, und trennt den Niederschlag schnell von der Flüssigkeit, ehe diese Rhodium- und Palladium-Salze absetzt.

5. Der gelbe Niederschlag, mit kaltem Wasser ausgewaschen, liefert durch Glühen *Platin*. Dieses reinigt CLOUD durch nochmaliges Auflösen in Salpetersalzsäure, Fällen durch Salmiak und Glühen des Niederschlags.

6. Aus der vom gelben Niederschlag getrennten Flüssigkeit (aus der man mit WOLLASTON durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Versetzen mit Eisenvitriol etwas Gold fällen kann) schlägt man sämmtliche edle Metalle durch eine Eisenplatte, VAUQUELIN, oder durch eine Zinkplatte, WOLLASTON, als ein schwarzes Pulver (*Red*) nieder.

7. CLOUD cupellirt das so erhaltene schwarze Pulver (*Red*) mit der 4fachen Menge von Silber und einer zur Entfernung der unedlen Metalle hinreichenden Menge von Blei, walzt die aus Silber, Palladium, Platin, Rhodium, etwas Gold [und Iridium?] bestehende Legirung zu dünnen Blechen aus; behandelt diese wiederholt mit kochender Salpetersäure; fällt aus der Lösung das Silber durch Salzsäure, und dann nach dem Filtriren das *Palladium* durch Kali oder durch Cyanquecksilber; löst den ungelöst gebliebenen, aus Platin, Rhodium, Gold [und Iridium?] bestehenden Theil in Salpetersalzsäure, wobei das *Rhodium* [und Iridium?] zurückbleibt, und schlägt aus der Lösung das *Platin* durch Salmiak und das *Gold* durch Eisenvitriol nieder.

8. VAUQUELIN und WOLLASTON waschen das schwarze Pulver (*Red*) mit kaltem Wasser aus, kochen es dann mit Wasser, welches den durch Säureentziehung zugleich mitgefällten Chlorplatinsalmiak auflöst. Hierauf behandeln sie den Niederschlag mit kalter Salpetersäure, welche Eisen, Kupfer, Blei und wenig Palladium auszieht; dann mit kalter Salzsäure, welche aufser dem Eisen und Kupfer auch ein wenig Palladium, Platin und Rhodium aufnimmt, die nach VAUQUELINS Vermuthung zum Theil blofs als Oxyde gefällt waren. Das nochmals mit Wasser ausgewaschene Pulver wird erhitzt, wobei sich nach VAUQUELIN Chlorkupfer, Kalomel, metallisches Quecksilber und eine schwarze, osmiumähnliche Materie entwickeln.

9. Nach WOLLASTONS älterem Verfahren, das Palladium darzustellen, wird das auf die angegebene Weise gereinigte Pulver (*Red*) mit einem [702] Gemische von Salzsäure und Salpeter behandelt, welche das sich bildende Chlorplatinkalium ungelöst lässt, und eine Lösung vorzüglich von Palladium und Rhodium liefert. Diese setzt beim Abdampfen Krystalle von Chlorpalladiumkalium ab, welche, durch ihre doppelte Farbe sich auszeichnend, von den übrigen Krystallen mechanisch getrennt werden, worauf man aus ihrer Lösung in Wasser durch

Kali das Palladiumoxydul fällt, welches ausgesüfst, und durch Glühen in *Palladium* verwandelt wird.

10. Ist das Palladium nach (7) abgeschieden, so kann man die übrige krystallisirte und unkrystallisirte Masse glühen, mit Wasser auswaschen, und dann in Salpetersalzsäure lösen. Wurde das Palladium nach (3) abgeschieden, so wird das Pulver (*Red*) ebenfalls in Salpetersalzsäure gelöst. WOLLASTON setzt dann, um das Rhodium zu scheiden, zu einer solchen Lösung Kochsalz, und erhält durch Abdampfen Chlorrhodiumnatrium, wenig Chlorplatinnatrium und Chlorpalladiumnatrium, nebst Einfachchlorkupfer und Anderthalbchloreisen. Die 4 letztern Salze werden durch Reiben und Schütteln der Masse mit 84procentigem Weingeist hinweggenommen, während das Chlorrhodiumnatrium zurückbleibt. Aus der Auflösung dieses Salzes in Wasser wird das *Rhodium* durch einen Zinkstab in schwarzen metallischen Flocken gefällt, die durch Glühen weifs werden; oder man glüht das Salz heftig und zieht das Chlornatrium durch Wasser aus.

11. VAUQUELIN dagegen löst, um Palladium und Rhodium zu erhalten, das Pulver (*Red*), nach 8 gereinigt, in der oben (2) beschriebenen Salpetersalzsäure auf, wobei etwas Iridium als schwarzes Pulver ungelöst bleibt, wenn man die Behandlung mit dieser Säure nicht sehr oft wiederholt.

12. Er verdünnt die durch Abdampfen bis zur Syrupdicke von der überschüssigen Säure befreite salzsaure Lösung (11) von Platin, Palladium, Rhodium und etwas Iridium, und von Kupfer und Eisen mit 10 Th. Wasser, und fällt durch Salmiak den gröfsten Theil des noch übrigen Platins als gelbes Doppelsalz, welches, wie oben (5) ausgewaschen und geglüht, *Platin* liefert.

13. Er dampft die vom Chlorplatinsalmiak getrennte Flüssigkeit und das Auswaschwasser desselben fast bis zur Trockne ab, und nimmt die Masse wieder in kaltem Wasser auf, welches eine pomeranzengelbe oder morgenrothe Verbindung von Platinsalmiak mit etwas Iridiumsalmiak zurücklässt (welche durch Glühen und Behandeln mit Salpetersalzsäure in sich lösendes Platin und ungelöst bleibendes *Iridium* getrennt werden kann).

14. Hierauf verdünnt VAUQUELIN die kalte wässrige Lösung von (13) hinlänglich mit Wasser, mischt auch wohl noch etwas Salmiak hinzu, und fügt in kleinen Antheilen und unter beständigem Umrühren so lange Ammoniak hinzu, als sich noch rosenfarbene feine Schuppen von Chlorpalladium-Ammoniak niederschlagen. Diese wäscht er erst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser, und im Falle, dass durch zu viel Ammoniak etwas Eisenoxyd oder Rhodiumoxyd mitniedergefallen wäre, mit schwach salzgesäuertem Wasser aus, worauf er sie durch Glühen in *Palladium* verwandelt.

15. VAUQUELIN dampft dann die vom Palladiumsalze getrennte Flüssigkeit so weit ab, dass sie in der Kälte zu einer krystallischen Masse gesteht. Es krystallisirt hierbei Chlorpalladiumsalmiak in gelbgrünen 4seitigen Säulen und Chlorrhodiumsalmiak in rubinrothen 6seitigen Säulen. Die übrige Mutterlauge, welche vorzüglich salzsaures Kupfer- und Eisen-Oxyd enthält, wird abgegossen; die Krystalle werden in einem Porcellanmörser pulverisirt, und mit Weingeist von 36° Bm. in einem Gefäfse unter häufigem Schütteln zusammengestellt. Der Weingeist wird nach 24 Stunden abgegossen, und so lange mit neuem ersetzt, bis dieser sich nicht mehr gelbgrün färbt.

16. Den nach dem Auswaschen mit Weingeist übrig bleibenden Chlorrhodiumsalmiak löst VAUQUELIN, da er noch etwas Platinsalmiak enthalten könnte, in reinem oder schwach salzgesäuertem Wasser auf, welches das Platinsalz zurücklässt. Diese Auflösung, zur Trockne abgeraucht und geglüht, liefert das *Rhodium*.

[703] 17. Indem man aus der Salzsäure und Salpetersäure, die man zum Reinigen des schwarzen Pulvers (*Red*) anwendete, durch Eisen die von diesen Säuren aufgenommenen edlen Metalle fällt, kann man sie durch eine entsprechende Behandlung, wie bei dem Pulver (*Red*) (von 11 bis 18) angeführt ist, in Platin, Palladium, und Iridium zerlegen. VAUQUELIN.

18. Das schwarze Pulver (*OJ*) (2), welches nach VAUQUELIN vorzüglich Iridium und Osmium und aufserdem Chromeisen, Titaneisen, Quarzsand, Spinell und Hyacinth hält, lässt sich durch Schlämmen in ein feines, reifsbleiähnliches, reineres Pulver und in gröbere Körner trennen, welche mehr Chromeisen enthalten. VAUQUELIN. Das Pulver (*OJ*) wird nach VAUQUELIN mit der doppelten

Menge Salpeter in einer Porcellanretorte, aus welcher eine Röhre in Kalkwasser leitet, so lange erhitzt, als sich Gas entwickelt. Anfangs bilden sich im Kalkwasser gelbe Flocken von osmiumsaurem Kalk, welche jedoch später durch übergehende salpetrige Säure wieder aufgelöst werden; auch zeigen sich in der Glasröhre anfangs Nadeln von Osmiumsäure, welche später ins Kalkwasser übergeht.

19. Die in der Retorte bleibende Masse liefert durch wiederholtes Auskochen mit Wasser eine rothbraune, nicht nach Osmiumsäure riechende, Auflösung, welche Iridium-, Osmium-, Titan- und Eisen-Oxyd, Alaunerde und etwas Chromoxyd in Verbindung mit Kali enthält. VAUQUELIN.

20. Das ausgewaschene Pulver wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche sich durch Aufnahme vorzüglich von Iridium und Eisen dunkelgrün färbt. VAUQUELIN.

21. Das von der Behandlung mit Salzsäure übrige Pulver wird wieder mit 2 Th. Salpeter auf die eben angegebene Weise geschmolzen, dann wieder mit Wasser und dann mit Salzsäure behandelt, und dies Verfahren mit Salpeter, Wasser und Salzsäure wird so lange wiederholt, bis alles Pulver theils im Wasser, theils in der Salzsäure aufgelöst ist. Die Auflösung des letzten Restes wird noch durch Salpetersalzsäure befördert. Die Salzsäure färbt sich bei diesen spätern Behandlungen mehr blau als grün, da sie weniger Eisen vorfindet. VAUQUELIN.

(WOLLASTON glüht das Pulver (*OJ*), statt mit Salpeter in einer Retorte, mit 1 bis 1½ Th. Kalihydrat 1 Stunde lang in einem Silbertiegel, und behandelt dann ebenfalls mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann wieder mit Kalihydrat u. s w.)

22. VAUQUELIN neutralisirt die in (19) und bei den weitern Behandlungen mit Wasser erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten mit Salpetersäure, wobei sich grüne Flocken niederschlagen, welche aus Iridium-, Osmium-, Eisen-, Titan- und Chrom-Oxyd, Alaunerde und Kieselerde bestehen. Die überstehende Flüssigkeit enthält salpetersaures und chromsaures Kali und Osmiumsäure, welche durch Destillation in wässriger Gestalt abgeschieden werden kann.

23. Er löst die grünen Flocken in Salzsäure, vereinigt diese Lösung mit der salzsauren Flüssigkeit von (20), so wie mit den später auf dieselbe Weise erhaltenen, fügt etwas Salpetersäure hinzu, welche das Iridium auf die höchste Oxydationsstufe bringt, und dasselbe dadurch hindert, dass es nicht beim Erhitzen, mit Eisenoxyd, Titanoxyd und Kieselerde verbunden, zu Boden falle, und destillirt nun die Osmiumsäure durch länger fortgesetztes Kochen bei erkälteter Vorlage ab.

24. VAUQUELIN verdünnt die in der Retorte rückständige Flüssigkeit mit Wasser, und schlägt durch beinahe vollständige Neutralisation mit Ammoniak das Titanoxyd und einen Theil des Eisenoxyds nieder; hierauf filtrirt er die Lösung, dampft sie wieder ab und schlägt durch Salmiak Chloriridiumsalmiak in schwarzen, kleinen Krystallen nieder, welche durch Glühen, von anhängendem Chlorkalium durch Auswaschen zu befreiendes, *Iridium* liefern.

25. Die übrige Flüssigkeit übersättigt er nach der Verdünnung mit Wasser mit Ammoniak, welches das Eisenoxyd fällt und das Iridiumoxyd aufgelöst behält, und gewinnt aus diesen das *Iridium* durch Filtriren und Abdampfen der Flüssigkeit, Glühen des Restes und Auswaschen des anhängenden Chlorkaliums.

[704] 26. Die Salzsäure, Salpetersäure und Osmiumsäure haltende Flüssigkeit (*Dest*) von (2) wird nach LAUGIER (*Ann. Chim.* 89, 191; auch *Schw.* 19, 70), mit Kalkmilch nicht ganz neutralisirt, der Destillation bis zur Trockne unterworfen. Das so erhaltene Osmiumsäure haltende Destillat wird mit dem Osmiumsäure haltenden Kalkwasser von (16), und mit den Osmiumsäure haltenden destillirten Flüssigkeiten von (22) und (23) vermischt. Diese Mischung wird, wenn sie nicht schon genug Säure enthalten sollte, mit nicht zu viel Salzsäure versetzt und durch Zink zersetzt. (Bei zu viel Salzsäure löst sich die blaue Trübung wieder mit Purpurfarbe auf; bei zu wenig fällt nicht alles Osmium nieder, so dass die Flüssigkeit noch den Geruch nach Osmiumsäure behält, und das gefällte Osmium legt sich wegen zu langsamer Blasenbildung an das Zink an. VAUQUELIN.) Die zu Boden fallenden schwarzen Flocken von *Osmium* werden nach Abgiessen des salzsauren Zinkoxyds öfters mit wenig Schwefelsäure haltendem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. VAUQUELIN. — Mit dem Wasserstoffgas verflüchtigt sich viel Osmiumsäure. BERZELIUS.

B. *Nach* BERZELIUS.

a. *Ausführlicheres Verfahren, zur quantitativen Analyse geeignet* (*Pogg.* 13, 553).

1. Man behandelt das von fremdartigen Körnern durch das Auslesen und durch den Magnet befreite Erz mit verdünnter Salzsäure, welche Eisenoxyd und metallisches Eisen auflöst.

2. Man erhitzt es dann in einer tubulirten Retorte, die mit einer abgekühlten Vorlage versehen ist, mit concentrirter Salzsäure, der man von Zeit zu Zeit concentrirte Salpetersäure zufügt, so oft die Wirkung nachlässt. Ein Ueberschuss der Salpetersäure ist zu vermeiden, weil diese das Chloriridium zersetzen, und beim Abdampfen die Abscheidung von Iridiumoxyd bewirken würde. Man erhitzt, bis der Rückstand in der Retorte Syrupdicke hat, und beim Erkalten gesteht, löst die Salzmasse in wenig heifsem Wasser, und giefst die Lösung vorsichtig vom Ungelösten ab, übergiefst dieses mit dem durch übergespritztes Chlorplatin gelblich gefärbten Destillate, und destillirt von Neuem, ohne zu kochen, wo man ein farbloses Destillat von verdünnter Osmiumsäure erhält. Sollte der Rückstand noch lösliche Theile halten, so wird er nochmals auf dieselbe Weise mit Salpetersalzsäure behandelt.

3. Das Destillat wird mit Ammoniak oder Kalk neutralisirt, in einer fast ganz damit gefüllten Flasche mit Hydrothiongas gesättigt, und verschlossen einige Tage zum Klären hingestellt, worauf man durch Decanthiren und Filtriren die wässrige Flüssigkeit vom Schwefel-Osmium trennt.

4. Die Metall-Lösung nebst dem noch Ungelösten (2) riecht oft nach Chlor, von der Zersetzung des Doppelt-Chlorpalladiums herrührend, und muss in diesem Falle so lange gekocht werden, bis unter Bildung von Einfach-Chlorpalladium aller Chlorgeruch verschwunden ist; sollte dabei durch Abscheidung von Palladiumoxyd Trübung eintreten, so ist dieses [in Salzsäure?] zu lösen. Hierauf filtrirt man die Lösung vom Ungelösten ab.

5. Das Filtrat (4) wird mit dem doppelten Maafse Weingeist von 0,833 spec. Gew. und dann so lange mit der gesättigten wässrigen Lösung von Chlorkalium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht.

6. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, aus Chlorplatin-Kalium, Chloriridium-Kalium und wenig Chlorrhodium-Kalium und Chlorpalladium-Kalium bestehend, wird mit 60procentigem Weingeist gewaschen, der etwas gesättigte wässrige Chlorkalium-Lösung enthält, bis das Filtrat nicht mehr durch Hydrothion gefällt wird.

7. Der Niederschlag (6) wird nach dem Trocknen mit gleich viel trocknem kohlensauren Natron innig gemengt, und nebst dem eingeäscherten und mit kohlensaurem Natron gemengten Filter in einem Porcellantiegel sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist und [705] zu schmelzen beginnt. Hierbei bleibt das Platin metallisch, das Iridium und Rhodium oxydirt, aber in einem nicht in Säuren löslichen Zustande, zurück. (Hätte man, statt mit Chlorkalium, mit Salmiak gefällt, so würden auch letztere 2 Metalle in regulinischem Zustande zurückbleiben, und sich nebst dem Platin in der Salpetersalzsäure lösen.) Man befreit die schwarze Masse durch Wasser von dem meisten Kali- und Natron-Salze, und zieht durch verdünnte Salzsäure das dem Iridium- und Rhodium-Oxyd anhängende Alkali aus. (Hierbei löst die Salzsäure immer etwas Platin und Iridium, sofern das Iridiumoxyd den hierzu nöthigen Sauerstoff liefert. HERMANN (*Pogg.* 37, 408). Man wäscht auf einem Filter, trocknet, glüht (jedoch das Filter für sich, damit es nicht reducirend wirke), und wägt.

8. Man schmelzt das Geglühte mit der 6fachen Menge doppeltschwefelsauren Kali's, löst die Masse in Wasser und behandelt das ungelöst Gebliebene wiederholt so lange auf dieselbe Weise mit doppeltschwefelsaurem Kali und Wasser, als sie sich noch färben.

9. Die erhaltene Lösung, welche das Rhodiumoxyd hält, wird mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt, abgedampft und im Platintiegel geglüht. Man löst die Masse in Wasser, wäscht das Rhodiumoxyd auf dem Filter aus, glüht es mit dem Filter und reducirt es in einem Strome von Wasserstoffgas. Das so erhaltene *Rhodium* hält oft etwas *Palladium*, welches durch Salpetersalzsäure ausgezogen, und aus dieser Lösung nach dem Neutralisiren durch Cyanquecksilber gefällt werden kann.

10. Das übrige Gemenge von Platin und Iridiumoxyd (8) wird mit sehr verdünnter Salpetersalzsäure digerirt, welche das meiste Platin auszieht, worauf man die Lösung decanthirt.

11. Um dem niedergefallenen Iridiumoxyd den Rest des Platins zu entziehen, dampft man es mit concentrirter Salpetersalzsäure, die etwas Kochsalz hält (wodurch die Verwandlung von Doppelt-Chlorplatin in Einfach-Chlorplatin beim Abdampfen gehindert wird) zur Trockne ab, löst die Masse in Wasser auf, und wäscht das Iridiumoxyd auf dem Filter zuerst mit schwacher Kochsalzlösung, zuletzt mit schwacher Salmiaklösung aus, weil es mit bloſsem Wasser durch das Filter gehen würde.

12. Die durch's Filter gegangene Lösung (11) hält neben dem Platin etwas Iridiumoxyd, daher man sie mit kohlensaurem Natron zur Trockne abdampft und glüht, worauf man aus dem Rückstande durch Wasser die Salze, und durch Salpetersalzsäure das Platin auszieht, während das meiste Iridiumoxyd bleibt; das neben dem Platin gelöste Iridiumoxyd, welches sehr wenig beträgt, fällt, auf Zusatz von Ammoniak, in braunen, sehr wenig Platin haltenden, Flocken nieder.

13. Das unter (11) und (12) gewonnene Iridiumoxyd wird durch Glühen vom Salmiak befreit, und durch Wasserstoffgas reducirt.

14. Das weingeistige Filtrat (6) (welches Palladium, Rhodium, Eisen und Kupfer mit wenig Platin, Iridium und Mangan enthält) sättigt man in einer Flasche mit Hydrothiongas; man verschlieſst sie mit einem eingeriebenen Stöpsel, stellt sie, um die Fällung der Schwefelmetalle zu begünstigen, 12 Stunden an einen warmen Ort, und filtrirt. Man dampft das Filtrat, welches von Rhodium- oder Iridium-Sesquioxydul oft roth gefärbt erscheint, ab, fügt das hierbei noch niederfallende Schwefelmetall zum übrigen, gieſst die Flüssigkeit von demjenigen Schwefelmetall ab, welches sich als eine fettige übelriechende Masse an das Gefäſs gesetzt hat, wäscht diese mit Wasser ab, löst sie in wässrigem Ammoniak, und dampft die Lösung im Platintiegel ab.

15. Man bringt in diesen Platintiegel auch das übrige, noch feuchte Schwefelmetall (Palladium, Rhodium, Iridium, Kupfer), röstet dasselbe, so lange es noch schweflige Säure entwickelt, und zieht die Masse mit concentrirter Salzsäure aus.

16. Die salzsaure Lösung von (15), Palladium und Kupfer haltend, lässt, mit Chlorkalium und Salpetersäure abgedampft, eine dunkle Salzmasse, aus welcher Weingeist von 0,833 spec. Gew. das freie Chlorkalium und das Chlorkupferkalium nur mit einer Spur von, durch Cyanquecksilber zu fällendem, Palladium löst, während das meiste Chlorpalladiumkalium [706] ungelöst bleibt. Dieses wird, nach dem Auswaschen auf einem Filter mit Weingeist, in Wasser gelöst, und durch Cyanquecksilber gefällt; das so erhaltene Cyanpalladium liefert beim Glühen metallisches *Palladium*.

17. Die gerösteten und mit Salzsäure ausgezogenen Schwefelmetalle (15) werden mit doppeltschwefelsaurem Kali geschmolzen, mit Wasser ausgezogen, wieder mit doppeltschwefelsaurem Kali geschmolzen u. s. f., bis sich das Wasser nicht mehr durch Aufnahme von Rhodiumoxyd färbt. Mit dieser Lösung, die, das meiste Rhodiumoxyd, oft neben etwas Palladiumoxyd hält, verfährt man nach (9).

18. Die durch zweifachschwefelsaures Kali erschöpfte Masse zerfällt bei der Behandlung mit Salpetersalzsäure in wenig *Platin*, das sich löst, und in *Iridium*, das zurückbleibt.

19. Die Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle niedergefallen waren (14), Eisen, wenig Iridium und Rhodium, und eine Spur Mangan haltend, wird, zur völligen Oxydation des Eisens mit Salpetersäure gekocht, und durch Ammoniak gefällt.

20. Der Niederschlag hält das Eisenoxyd nebst etwas Iridium- und Rhodium-Oxyd, und wenig Kieselerde (welche beim Auflösen dieser Oxyde in Salzsäure zurückbleibt). Er wird durch Wasserstoffgas reducirt, und mit Salzsäure, die man zuletzt erwärmt, vom Eisen befreit. Hier bleiben Iridium und Rhodium als ein eigenthümliches schwarzes Pulver, welches an der Luft bei geringer Hitze unter Feuerentwicklung decrepitirt, und in verschlossenen Gefäſsen, ohne Feuerentwicklung, Wasser ausgibt.

21. Man dampft die durch Ammoniak gefällte Flüssigkeit (19) mit so viel kohlensaurem Natron, als zur Zersetzung der Ammoniaksalze nöthig ist, ab,

glüht den Rückstand gelinde, zieht ihn mit Wasser aus (nach zu starkem Glühen färbt sich das Wasser durch aufgelöste Oxyde gelb), dann mit Salzsäure, welche das Mangan aufnimmt, und fugt das rückständige Gemenge von Rhodium- und Iridium-Oxyd dem gerösteten und mit Salzsäure behandelten Schwefelmetall (15) hinzu, um nach (17) mit zweifachschwefelsaurem Kali geschmolzen zu werden.

23. Der in Salpetersalzsäure unlösliche Theil des Platinerzes (4) besteht aus Körnern und Flittern von Osmium-Iridium von 15,78 spec. Gew., aus Sandkörnern und andern fremdartigen Körnern, und wenn man bei der Auflösung des Platinerzes zu viel Salpetersäure anwandte (2), auch noch aus Iridiumoxyd in Gestalt eines schwarzen, wie Kohle aussehenden Pulvers, welches durchs Filter zu gehen geneigt ist. Man zerstöfst ihn im Stahlmörser oder auf dem Ambos mit einem stählernen Hammer, reibt ihn dann im Steinmörser so fein als möglich, befreit das Pulver durch längeres Kochen mit Salzsäure von dem beim Zerstofsen beigemengten Eisen, mengt es nach dem Trocknen mit gleich viel Salpeter (bei mehr Salpeter oder bei Gegenwart brennbarer Stoffe steigt die Masse leicht über), erhitzt das Gemenge in einer Porcellanretorte anfangs gelinde, zuletzt bis zum heftigen Glühen, bis sich kein Gas mehr entwickelt, und leitet die Dämpfe der Osmiumsäure in eine tubulirte Vorlage, und von da durch ein Verbindungsrohr in eine Flasche, die verdünntes Ammoniak hält. (Fischer empfiehlt statt des Salpeters salpetersauren Kalk, der die Zersetzung des Osmiumiridiums leichter bewirke, so dass statt der Porcellanretorte eine geräumige Glasretorte anwendbar ist.)

24. Man mischt die Masse mit Wasser, dass sich alles Salzige löst, schüttelt das Gemenge in eine tubulirte Retorte, giefst die Lösung, nachdem sie sich geklärt hat, ab, übergiefst den Rückstand in der Retorte wieder mit Wasser und decanthirt wieder. Filtriren ist zu vermeiden, weil das Papier die Osmiumsäure zersetzt.

25. Die decanthirten Flüssigkeiten, welche Kali in Verbindung mit Salpetersäure, Kieselsäure, Chromsäure, Osmiumsäure und wenig Iridiumsesquioxydul enthalten, werden mit Salzsäure destillirt (aber ohne förmliches Kochen, damit nichts überspritze), wobei alle Osmiumsäure übergeht. [Das im Rückstande bleibende Iridium wird wohl noch nach (27) gewonnen?]

[707] 26. Das in der Retorte gebliebene, nicht in Wasser Lösliche (24) wird mit Salzsäure im Wasserbade destillirt, bis eine aus der Retorte genommene Probe keine Spur von Osmiumgeruch mehr zeigt. Das Destillat hält Osmiumsäure mit etwas Chlor.

27. *α*. Der Rückstand in der Retorte wird mit wenig Wasser behandelt, welches salzsaures Chromoxyd löst, und auf das Filter gebracht; das hier bleibende Chloriridiumkalium wird durch Auswaschen mit Weingeist von noch anhängendem salzsauren Chromoxyd befreit. (Die wässrige und weingeistige Lösung lässt beim Verdünnen mit Wasser und Erhitzen Titanoxyd fallen, dem Kieselerde und Zirkonerde beigemischt ist.) Das Chloridiumkalium wird mit kohlensaurem Natron in einer Porcellanretorte geglüht, um die sich etwa verflüchtigende Osmiumsäure aufzufangen; man behandelt den Rückstand mit Wasser, und befreit das ungelöst bleibende Iridiumoxyd durch kochende Salpetersalzsäure vom etwa beigemischten Platin und durch schmelzendes doppeltschwefelsaures Kali vom Rhodium. Man reducirt das Iridiumoxyd, welches etwas Osmium hartnäckig zurückhält, durch einen Strom von Wasserstoffgas bei sehr gelinder Hitze, erhält es dann an der Luft so lange rothglühend, als sich noch Osmium oxydirt und verflüchtigt, reducirt wieder mit Wasserstoffgas und oxydirt wieder an der Luft, und entfernt dadurch das meiste Osmium. So wie man jedoch zu heftig glüht, vereinigen sich beide Metalle innig und schrumpfen zusammen, wodurch das Verbrennen des Osmiums gehindert wird. Auch kann man das reducirte Iridium in einem Strom von Sauerstoffgas oder Chlorgas gelinde glühen, und das Gas in Ammoniak leiten, um das Osmium nicht zu verlieren.

β. Oder statt 26 u. 27: Statt das in Wasser Unlösliche mit Salzsäure zu behandeln, destillirt man es im Wasserbade mit überschüssiger Salpetersäure, bis eine aus der Retorte genommene Probe keinen Osmiumgeruch mehr zeigt. [Hierbei erhält man zwar auch nicht alles Osmium, aber viel mehr als bei der ersten Weise; auch ist das Destillat frei von Chlor und Salpetersäure.] Die

dunkelpurpurne salpetersaure Lösung lässt beim Abdampfen Salpeter und salpetersaures Iridoxydul. Der nicht in Salpetersäure lösliche Rückstand wird gewaschen und mit Salzsäure behandelt, welche eine grüne Masse bildet und bei fortgesetztem Erwärmen unter Entwicklung von Chlor fast Alles als *Anderthalb-Chloririd* zu einer gelbschwarzen Flüssigkeit löst. Wendet man statt der Salzsäure concentrirte Salpetersalzsäure an, so erhält man eine Lösung von *Zweifach-Chloririd.*

28. Bei der Destillation (25 und 26) hat sich ein Theil der Osmiumsäure für sich krystallisch sublimirt, der andere ist im übergegangenen Wasser gelöst. Das erste 1/4 des Destillats hält die meiste Säure; die letzten 3/4 sind arm daran und können durch übergespritztes Chloriridium verunreinigt sein. Zur Darstellung des metallischen Osmiums aus der wässrigen Lösung dienen folgende 2 Weisen.

a. Man versetzt sie mit etwas Salzsäure und digerirt bei 40° in einer verschlossenen Flasche mit Quecksilber; die Flüssigkeit färbt sich allmälig bräunlich durch Bildung von Einfach-Chlorosmium, entfärbt sich aber bei mehrtägiger Digestion unter Zersetzung des Chlorosmiums, und Bildung eines Gemenges von Kalomel, pulverigem Osmiumamalgam und überschüssigem Quecksilber, welches etwas Amalgam gelöst enthält. Dieses Gemenge, nach dem Waschen und Trocknen in einer Retorte oder in einer erweiterten Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, lässt Osmium als schwarzes Pulver, oder als eine porose Masse. — Ist die über dem Gemenge stehende Flüssigkeit noch etwas gefärbt und daher Osmium haltend, so wird sie mit Ammoniak versetzt, zur Trockne abgedampft und in einer Retorte geglüht; das durch den Wasserstoff des Ammoniaks reducirte Osmium bleibt zurück.

Oder *β.* Man übersättigt die Osmiumsäure mit Ammoniak, erwärmt das hellgelbe Gemisch in einer nicht ganz verschlossenen Flasche mehrere Stunden zwischen 40 und 60°, wobei es unter Stickgasentwicklung immer dunkler, zuletzt schwarzbraun und undurchsichtig wird, lässt es dann in einer Schale verdunsten, wobei das überschüssige Ammoniak entweicht, [708] und Osmiumsesquioxydulammoniak niederfällt, und wäscht dieses auf dem Filter mit Wasser. Sollte das Filrat noch durch gelöstes Osmiumsesquioxydul braun oder gelb gefärbt sein, was eintritt, wenn die Flüssigkeit Salz- oder Salpeter-Säure hält, so schlägt man es durch Abdampfen mit Aetzkali nieder. Man löst das auf beide Weisen erhaltene Osmiumsesquioxydulammoniak in warmer concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung nach dem Zusatz von wenig Salmiak zur Trockne ab, und glüht den Rückstand in einer Retorte, so lange sich noch Salzsäure, Stickgas und Salmiak entwickeln. So bleibt das Osmium als eine blaugraue metallglänzende Masse.

b. *Kürzeres Verfahren, für die Darstellung der 5 Metalle dienend.* (*Lehrbuch.*)

1 bis 4 wie bei a.

5. Das Filtrat (4) wird (ohne Weingeistzusatz) durch überschüssige gesättigte wässrige Chlorkaliumlösung gefällt.

6. Der Niederschlag wird mit der gesättigten Chlorkaliumlösung gewaschen, bis das Ablaufende durch Cyaneisenkalium nicht mehr blau gefärbt wird.

7. *Platin und Iridium.* Hierauf wird er getrocknet, mit der doppelten Menge kohlensauren Kali's innig gemengt und allmälig bis zum anfangenden Schmelzen der Masse erhitzt. Man zieht die Masse mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure aus, wäscht hierauf das Gemenge von Iridiumoxyd und Platin auf dem Filter mit Wasser und trocknet es. — 8 und 9 fällt weg.

10 bis 12. Hieraus zieht man zuerst das meiste Platin in reiner Gestalt durch schwach erwärmte verdünnte Salpetersalzsäure aus, darauf das übrige Platin durch concentrirte, unter Zusatz von Kochsalz, wie bei a, 11. Da aber letztere Lösung zugleich Iridium hält, so fällt man sie durch Chlorkalium, behandelt den Niederschlag, wie unter a, 7, mit kohlensaurem Kali, Wasser, Salzsäure und Wasser, und zieht aus dem Rückstande durck Salpetersalzsäure das reine Platin. — Man fällt die erhaltenen reinen Platinlösungen, welche pomeran-

zengelb (nicht durch Iridiumgehalt braun gefärbt) erscheinen müssen, durch Salmiaklösung, und erhitzt den gefällten Chlorplatinsalmiak nach dem Trocknen allmälig bis zum gelinden Glühen (bei zu raschem Erhitzen verflüchtigt sich mit dem Salmiak etwas Chlorplatin). So bleibt reines *Platin*. Die durch Salmiak gefällte Flüssigkeit hält noch etwas Platin; beim Auflösen von Salmiak darin fällt das meiste als Chlorplatinsalmiak nieder; alles Platin erhält man durch Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Glühen des Rückstandes.

13. Das unter (10—12) erhaltene Iridiumoxyd wird durch Wasserstoffgas zu *Iridium* reducirt.

14 bis 16. *Palladium*. Die Flüssigkeit, aus welcher durch Chlorkalium das Chlorplatinkalium und Chloriridiumkalium gefällt wurde (5) nebst dem Waschwasser (6) hält das Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen, nebst noch etwas Platin und Iridium. Man säuert sie mit Salzsäure an, und fällt daraus durch eine Eisen- oder Zink-Platte die edeln Metalle nebst dem Kupfer. Man digerirt den Niederschlag mit Salzsäure, wäscht ihn gut mit Wasser, löst ihn in Salpetersalzsäure, neutralisirt die Lösung möglichst genau mit kohlensaurem Natron, fällt sie durch Cyanquecksilber, wäscht das gefällte Cyanpalladium, welches durch etwas Kupfer grünlich gefärbt ist, mit Wasser, glüht es, löst das bleibende, Kupfer haltende Palladium in Salpetersalzsäure, fügt dazu $1\frac{1}{2}$ mal so viel Chlorkalium, als das Palladium betrug, dampft die Lösung, zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersalzsäure, zur Trockne ab, pulvert das zurückbleibende dunkelrothe Zweifach-Chlorpalladkalium, wäscht es mit Weingeist, welcher das Chlorkupferkalium auszieht, und glüht es dann in einem Porcellantiegel entweder für sich heftiger, oder unter Zusatz von Salmiak gelinder. So bleibt das *Palladium*.

[709] 17 bis 20. *Rhodium*. Die durch das Cyanquecksilber gefällte Flüssigkeit nebst Waschwasser (14—16), Rhodium, Kupfer, nebst wenig Platin und Iridium, so wie Quecksilber haltend, wird zur Verjagung der Blausäure mit etwas Salzsäure zur Trockne abgedampft. — α. Entweder zieht man den feingepulverten trocknen Rückstand mit Weingeist von 0,837 spec. Gew. aus, welcher das Chlorplatinnatrium, Chlorkupfernatrium und Chlorquecksilbernatrium [und auch das Chloriridnatrium?] löst, und das Chlorrhodiumnatrium als dunkelrothes Pulver lässt, welches nach hinreichendem Auswaschen mit Weingeist entweder für sich heftig, oder in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird, worauf man das als weifse, zusammenhängende Masse bleibende *Rhodium* durch Wasser vom Chlornatrium befreit. — Oder β. Man mengt den trocknen Rückstand mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge kohlensauren Kalis, glüht, zieht durch Wasser die Kalisalze, durch Salzsäure das Kupferoxyd aus, mengt den Rückstand mit der 5-fachen Menge zweifach-schwefelsauren Kali's, erhält die Masse im bedeckten Tiegel so lange im glühenden Flusse, bis sie Neigung zum Erstarren zeigt, kocht die Masse mit Wasser aus, und behandelt das Ungelöste wiederholt so lange mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Wasser, als sich das Kalisalz beim Schmelzen noch färbt. Die so erhaltenen sauren Rhodiumlösungen, mit überschüssigem kohlensauren Kali abgedampft und geglüht, lassen nach dem Waschen mit Wasser Rhodiumoxyd, welches, heftig für sich, oder gelinde mit Wasserstoffgas geglüht, das *Rhodium* lässt.

23 bis 26. *Iridium* und *Osmium*. Wie bei (a, 23—26).

27. *Iridium*. Der nach der Destillation mit Salzsäure bleibende Rückstand 25 [und der von 24?] wird so weit mit Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit durchs Filter geht. Das auf demselben Bleibende wird so lange mit 60procentigem Weingeist gewaschen als er sich grün färbt. a. Das Filtrat nebst dem zum Waschen angewandten Weingeist (Titan, Chrom, Eisen und wenig Iridium haltend) wird zum Verjagen des Weingeists abgedampft, mit Wasser verdünnt und gekocht, wodurch Titansäure gefällt wird, worauf man nach dem Filtriren das Iridium durch Zink fällt. — b. Die mit Weingeist gewaschene Masse tritt an kochendes Wasser das Chloriridkalium ab. Man dampft das Filtrat zur Trockne ab, mengt den Rückstand innig mit der doppelten Menge kohlensauren Kali's, glüht im Silbertiegel bis zum anfangenden Schmelzen (im Platintiegel kann sich, ehe die Zersetzung durch das Kali eintritt, Chloridplatin bilden), zieht durch Wasser das Chlorkalium und kohlensaure Kali aus, wäscht das Iridsesquioxydul, welches noch Osmium, Rhodium, Platin und vielleicht auch Palladium enthält,

auf dem Filter mit Wasser, welches etwas Salmiak hält (bei Anwendung reinen Wassers geht das Sesquioxydul leicht durch's Filter), befreit es durch Salpetersalzsäure vom Platin, durch öfteres Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Ausziehen mit Wasser vom Rhodium und Palladium, wäscht das Iridoxyd zuletzt mit kochendem Wasser, und reducirt daraus das Iridium durch heftiges Glühen für sich, oder durch gelinderes in einem Strom von Wasserstoffgas.

(Arbeitet man mit den reineren Körnern des Osmiumiridiums, welche weifs und stark glänzend, von 18,644 spec. Gew. und viel reicher an Osmium sind, und bei welchen die Verunreinigung mit fremden Metallen nicht statt findet, so destillirt man die mit Salpeter geglühte Masse im Wasserbade mit überschüssiger Salpetersäure, wobei die Osmiumsäure übergeht, verdünnt den Rückstand in der Retorte mit Wasser, filtrirt, dampft das blasspurpurne Filtrat, welches Salpeter und wenig salpetersaures Iridoxyd hält, zur Verjagung der überschüssigen Säure ab, wobei sie sich dunkelgrün färbt und bei geringem Erwärmen das Iridoxyd absetzt. — Das meiste Iridoxyd bleibt auf dem Filter; man digerirt es, nach völligem Auswaschen mit Wasser, mit concentrirter Salzsäure, welche sich unter (von zurückgehaltener Salpetersäure herrührender) Chlorentwicklung anfänglich grün, dann in der Siedhitze allmälig braun färbt, filtrirt, wäscht den Rückstand gut aus, und schlägt aus dem Filtrate durch Salmiak Chloriridsalmiak als schwarzes Krystallpulver nieder. Die darüber stehende, [710] noch Einfach-Chlor-iridammonium haltende Flüssigkeit lässt dieses beim Abdampfen zur Trockne zurück. Aus beiden Doppelsalzen erhält man durch Glühen das Iridium. — Das nicht in Salzsäure Lösliche besteht aus unzersetztem Osmiumiridium, unlöslichem Iridoxyd und, von der Porcellanretorte herrührender, Kieselerde. Nachdem letztere durch Kochen mit wässrigem kohlensauren Kali ausgezogen ist, pulvert man den Rückstand, schmelzt ihn wieder in der Retorte mit Salpeter und verfährt auf dieselbe Weise.)

28. *Osmium*. Wie *α*, 28.

C. *Nach* Fr. Döbereiner *und* Fr. Weiss (*Ann. Pharm.* 14, 17 u. 251).

1. Man erhitzt das Platinerz in der Retorte sogleich mit der erforderlichen Menge Salpetersäure und fügt die concentrirte Salzsäure nur nach und nach hinzu. Sobald die zugefügte Salzsäure zersetzt ist, fängt die Flüssigkeit zu stofsen an, ein Zeichen, dass wieder Salzsäure zuzufügen ist.

2. Das hierbei erhaltene Destillat wird durch wiederholte Rectification vom Uebergespritzten befreit, hierauf mit Kali oder Kalk beinahe neutralisirt, und mit ameisensaurem Kali bis zum Sieden erhitzt. Das Osmium fällt unter Kohlensäureentwicklung als blaues Pulver nieder.

3. Man filtrirt die Platinerzlösung (1) vom Ungelösten ab, wäscht aus, mischt das Durchgelaufene [etwa nachdem durch Abdampfen die überschüssige Säure verjagt und der Rückstand wieder in Wasser gelöst ist?] an einem dunkeln Orte in der Kälte so lange mit Kalkmilch, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, setzt dann noch Kalkwasser in grofsem Ueberschusse hinzu, filtrirt möglichst schnell und wäscht das Filter mit kaltem Kalkwasser. Alles möglichst im Dunkeln, nur bei Kerzenlicht. Die übrigen Metalloxyde werden (wie Herschel zeigte) durch den Kalk gefällt, das Platinoxyd nicht, falls nicht Licht einwirkt.

4. Man säuert das Filtrat, welches alles Platin nebst etwas Palladium hält, sogleich schwach mit Salzsäure an, wobei die durch etwa einwirkendes Licht hervorgebrachte Trübung verschwindet, und fällt es an einem warmen Orte durch Zink, bis es entfärbt ist, giefst die Flüssigkeit ab, befreit das Zink mittelst Feder und Salzsäure vom anhängenden Platin, wäscht das Platin in dem Gefäfse, in dem es gefällt wurde, mit verdünnter Salzsäure, dann mit kochendem Wasser, und zuletzt mit chlorfreier Salpetersäure, welche das Palladium auszieht. So bleibt das Platin in Gestalt von Platinmohr.

5. Aus der salpetersauren Lösung (4) fällt man das *Palladium*, nach fast gänzlicher Neutralisation mit kohlensaurem Natron, durch Cyanquecksilber.

6. Das mit den 3 Flüssigkeiten gewaschene *Platin* (4) befindet sich in dem Zustande des Platinmohrs. Um es von der beigemengten Kohle des Zinks zu befreien, glüht man es, und zwar im bedeckten Tiegel, um durch das Verzischen keinen Verlust zu erleiden.

7. Den durch Kalk erhaltenen Niederschlag (3) löst man noch feucht in Salzsäure; die Lösung durch kohlensaures Natron fast ganz neutralisirt, wird durch Cyanquecksilber gefällt, worauf man filtrirt.

8. Der aus Cyanpalladium und Cyankupfer bestehende Niederschlag (7) wird mit dem unter (5) erhaltenen auf demselben Filter gewaschen, hierauf geglüht und in Salpetersäure gelöst. Man filtrirt die Lösung von etwa vorhandener Kohle ab, neutralisirt sie beinahe ganz durch kohlensaures Natron, und erhitzt sie in einem geräumigen Gefäfse mit ameisensaurem Kali und etwas Essigsäure, indem man so lange ameisensaures Kali zufügt, als dieses noch Aufbrausen von Kohlensäure veranlasst. Das *Palladium* scheidet sich in grossen glänzenden Blättern aus, während das Kupfer gelöst bleibt.

9. Die vom Cyanpalladium abfiltrirte Flüssigkeit (7) nebst dem Waschwasser wird mit Salmiak zur Trockne abgedampft. Man zieht den gepulverten Rückstand wiederholt mit Weingeist von 0,833 spec. Gew. aus: [711] dieser löst so lange keinen Chlorrhodiumsalmiak und Chloriridsalmiak, als noch Chloreisen vorhanden ist. Die weingeistige Lösung hält, aufser Cyanquecksilber, Anderthalb-Chloreisen und Spuren von Chlorkupfer.

10. Man glüht den mit Weingeist gewaschenen Rückstand, zieht das etwa noch vorhandene Eisen durch Salzsäure aus, und scheidet dann das Rhodium vom Iridium durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali nach dem Verfahren von Berzelius (III, 703, Nr. 17).

11. Den in Salpetersalzsäure unlöslichen Theil des Platinerzes (3) behandelt man mit Ammoniak, welches Chlorsilber ausziehen kann. (Für die weitere Behandlung des Osmiumiridiums ist kein besonderes Verfahren angegeben; aber auch hier würde sich zur Reduction des Osmiums das ameisensaure Kali eignen.)

Vorschriften, bei denen es vorzüglich auf die Gewinnung des Platins abgesehen ist.

a. Descotils (*Mem. d'Arcueil;* auch *Gilb.* 27, 231) trägt in 4 Th. schmelzendes Zink nach und nach 1 Th. Platinerz, bedeckt den Tiegel, gibt durch Aufsetzen eines hohen Domes starkes Windofenfeuer, nimmt den Tiegel nach 1/2 Stunde heraus, zerstöfst nach dem Erkalten die grauweifse, etwas körnige Legirung zu einem feinen Pulver, und zieht aus ihr das Zink durch, mit der dreifachen Wassermenge verdünntes, Vitriolöl, welches man zuletzt in der Hitze einwirken lässt. Wenn die verdünnte Schwefelsäure keine Wirkung mehr äussert, so setzt er noch Salpetersäure hinzu; und endlich lässt er etwa noch erhitztes Vitriolöl einwirken, welche aber neben Zink auch ein wenig Platin und Palladium lösen. Der so vom Zink befreite, gewaschene und getrocknete, feinpulverige Rückstand zeigt beim Erhitzen ein feuriges Zischen, aber nicht mehr nach dem Waschen mit Salzsäure. Er bedarf nach dem Waschen zur Lösung blofs einer 4fach so grofsen Menge concentrirter Salpetersalzsäure (aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure zusammengesetzt), als man Platinerz anwandte. Es ist am besten, erst alle Salpetersäure darauf zu giefsen und dann allmälig die Salzsäure zuzufügen. Die Lösung wird vom schwarzen Pulver (Osmiumiridium) decanthirt, zur Trockne abgedampft, in Wasser gelöst, wobei fast alles Gold metallisch zurückbleibt, mit Cyanquecksilber versetzt, welches das Cyanpalladium fällt, filtrirt, und mit kalifreiem kohlensauren Natron nicht im Ueberschuss versetzt, welches das Eisenoxyd fällt, während das sich bildende, gelöst bleibende, Chlorplatinnatrium nicht zersetzt wird. Der Eisenniederschlag wird durch Filtriren oder besser durch Decanthiren von der Platinlösung getrennt, und völlig ausgewaschen. Sollte er Platin enthalten, so wird dieses aus der Lösung in Salzsäure durch Salmiak gefällt. Die Flüssigkeit, welche das Chlorplatinnatrium hält, und einen schwachen Säureüberschuss enthalten und weder zu concentrirt, noch zu verdünnt sein muss, wird mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, dass sie schwach alkalisch reagirt, dann einige Zeit, am besten bei 50 bis 60°, der Luft dargeboten, wobei sie das Iridium als grünen Niederschlag absetzt, von welchem die andre Flüssigkeit abfiltrirt wird. Diese, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, lässt beim Zusatz von Salmiak fast reinen Platinsalmiak fallen, der mit wenig Wasser gewaschen wird. (Aus der übrigen Flüssigkeit

wird das darin enthaltene wenige Platin und Iridium durch Schwefelleber gefällt.) Da beim Glühen des Chlorplatinsalmiaks viel Platin mechanisch fortgerissen wird, ist es gut, ihn nach völligem Trocknen in einer irdenen Retorte zu glühen. Der Platinschwamm wird mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen, hierauf wieder in Salpetersalzsäure gelöst und durch Salmiak gefällt. Der so erhaltene Chlorplatinsalmiak liefert beim Glühen völlig reines Platin.

b. Ridolfi (*Schw.* 24, 439) schmelzt das Erz mit Blei zusammen, dann mit Schwefel u. s. w.

[712] *Besondere Vorschriften für die Bearbeitung des in Salpetersalzsäure unlöslichen Rückstandes (Osmiumiridiums).*

a. *Nach Wöhler* (*Pogg.* 31, 161; auch *Ann. Pharm.* 9, 149; — ferner *Jahresber.* 15, 147).

1. Man braucht den Rückstand nicht zu pulvern, doch kann man die gröberen Körner von Osmiumiridium auslesen. Durch Ammoniak entzieht man dem Rückstande das beigemengte Chlorsilber, welches wenigstens bei der Bearbeitung des amerikanischen Platinerzes entsteht. Nach dem Trocknen mengt man den Rückstand genau mit gleich viel verknistertem Kochsalz, und erhitzt das Gemenge in einer weiten, langen Glasröhre zum schwachen Glühen. Durch die eine Oeffnung der Röhre wird ungetrocknetes Chlorgas langsam eingeleitet; die andre mündet in eine leere Vorlage, aus deren Tubus das unverbunden gebliebene Chlorgas nebst den Dämpfen von Osmiumsäure mittelst einer Schenkelröhre in wässriges Ammoniak geleitet wird. Hierbei entsteht Zweifach-Chloriridnatrium und Zweifach-Chlorosmiumnatrium, während das Titaneisen unverändert bleibt. Das Osmiumsalz zersetzt sich durch die Feuchtigkeit des Chlorgases in Salzsäure und Osmiumsäure, welche sich verflüchtigen, und in Osmium und Chlornatrium, welche zurückbleiben, und mit welchen das Chlor von Neuem Zweifach-Chlorosmiumnatrium bildet, welches dann wieder zersetzt wird u. s. w., so dass sich endlich das meiste Osmium als Osmiumsäure verflüchtigt, während sich ein kleiner Theil im kälteren Ende der Röhre als grünes oder rothes Chlorosmium sublimirt. Bei allmäliger Chlorentwicklung wird das Chlor völlig absorbirt, und wenn nach einigen Stunden Blasen desselben ins Ammoniak gelangen, so ist der Process beendigt. (Bei zu rascher Chlorentwicklung bildete sich in einem von Joss (*J. pr. Chem.* 4, 371) angestellten Versuche Chlorstickstoff, daher er statt des wässrigen Ammoniaks kohlensaures Natron empfiehlt; Berzelius empfiehlt wässriges Kali.

2. Die durch Osmiumsäure gelb gefärbte ammoniakalische Flüssigkeit, mit Salmiak und kohlensaurem Natron zur Trockne abgedampft, hierauf in einer Retorte schwach geglüht und mit Wasser ausgezogen, lässt das Osmium als schwarzes Pulver. Eben so kann man die in der Vorlage sublimirte Osmiumsäure in wässrigem Ammoniak lösen, und eben so behandeln, wenn man es nicht vorzieht, die Säure als solche aufzubewahren, zu welchem Zwecke man die verkorkte Vorlage bis zum Schmelzen der Säure gelinde erwärmt und diese in eine gut verschliefsbare Flasche oder in eine zuzuschmelzende Glasröhre giefst; doch mit der gröfsten Vorsicht, wegen der schädlichen Wirkung der verdampfenden Osmiumsäure auf Augen und Respirationswerkzeuge.

3. Man stellt die Röhre (1) mit dem schwach zusammengesinserten Inhalte in Wasser, giefst die tief braunrothe wässrige Lösung, welche wegen des durchs Wasser zersetzten Chlorosmiums nach Osmiumsäure riecht, vom Ungelösten ab, und destillirt sie zur Hälfte, um die Osmiumsäure zu verflüchtigen, welche vom wässrigen Ammoniak in der Vorlage aufgenommmen und wie bei (2) reducirt wird.

4. Man filtrirt die in der Retorte rückständige Flüssigkeit (3), und dampft das Filtrat, welches Zweifach-Chloriridnatrium und weder Palladium noch Rhodium enthält, unter allmäligem Zusatz von kohlensaurem Natron ab, wobei ein anfangs brauner, dann braunschwarzer Niederschlag entsteht, dampft Alles zur Trockne ab, glüht die schwarze Masse gelinde im hessischen Tiegel; zieht sie dann mit heifsem Wasser aus, welches Chlornatrium, kohlensaures Natron und

wenig chromsaures aufnimmt, und wäscht und trocknet das ungelöst bleibende schwarze, pulverige Iridiumsesquioxydul, welches noch viel Natron nebst etwas Eisen, Osmium und Platin enthält. Man reducirt dasselbe durch Wasserstoffgas, zur Sicherheit in der Hitze (wiewohl die Reduction auch schon in der Kälte unter Feuerentwicklung erfolgt), und befreit das Iridium durch Wasser vom Natron, durch concentrirte Salzsäure vom Eisen, dann durch Salpetersalzsäure [713] vom Platin. Hierauf presst man das Iridium mit dem Filter zwischen viel Papier in einer Schraubenpresse fest zu einem Kuchen zusammen, und glüht ihn nach dem Trocknen in heftigem Essenfeuer; so bleibt das Iridium als eine graue, ziemlich feste, polirturfähige Masse.

5. Der nicht in Wasser lösliche Rückstand (3) wiegt um 25 bis 30 Proc. weniger, als das angewandte (unreine) Osmiumiridium. Es ist ihm etwas metallisches Osmium beigemengt, von der Zersetzung des Chlorosmiums durch das Wasser herrührend. Man mengt ihn nochmals mit Kochsalz, welches nur die Hälfte seines Gewichts zu tragen braucht, behandelt ihn mit Chlor u. s. w., wodurch er noch 5 bis 7 Proc. an Osmium, Iridium und Eisen verliert.

Berzelius erklärt diese Behandlungweise des Osmiumiridiums für die leichteste und vortheilhafteste.

b. *Nach Persoz* (*Ann. Chim. Phys.* 55, 210; auch *J. pr. Chem.* 2, 473).

1. Man trägt das Gemenge von 1 Th. Osmiumiridium, 2 trocknem kohlensauren Natron und 3 Schwefel in einen glühenden irdenen Tiegel, den man bedeckt, einige Minuten lang bis zum Weifsglühen erhitzt, und hierauf aus dem Feuer nimmt, und nach dem Erkalten zerschlägt. Es finden sich darin 3 Schichten: Unten ein metallglänzendes krystallisches Gemisch von Schwefelmetallen, auch Schwefelnatrium haltend; — in der Mitte reines Schwefelnatrium, worin einige Krystalle der untern Masse zerstreut sind; — zu oberst eine bräunliche Rinde von kieselsaurem [auch wohl titansaurem?] Natron.

2. Man behandelt die 2 untern Schichten zusammen mit Wasser, trennt das Unlösliche vom Gelösten durch Subsidiren und Decanthiren, und wäscht auf dieselbe Weise mit Wasser. Das Wasser hält vorzüglich Schwefelnatrium gelöst (aber auch viel Schwefeliridnatrium und Schwefelosmiumnatrium mit dunkelgrasgrüner Farbe, durch Säure mit grüner Farbe fällbar. Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner [*Ann. Pharm.* 14, 16]).

3. Das Ungelöste ist Schwefeliridium, Schwefelosmium, Schwefeleisen und etwa auch Schwefelplatin. Man zieht daraus durch verdünnte Salzsäure das Eisen, wäscht und trocknet den reifsbleiartigen, aus Schwefelirid und Schwefelosmium bestehenden, Rückstand, und erhitzt ihn, mit der dreifachen Menge schwefelsauren Quecksilberoxyds gemengt, in einer, mit Vorstofs und Vorlage versehenen, irdenen Retorte bis zum starken Rothglühen, wobei sich viel schweflige Säure entwickelt.

4. Im Retortenhalse befindet sich eine Verbindung von Osmiumoxyd mit Quecksilber [oxyd?]; man erhitzt sie gelinde in einer schwach geneigten Glasröhre, während Wasserstoffgas hindurch geleitet wird; so bleibt, unter Verflüchtigung des Quecksilbers, metallisches Osmium.

5. Im Vorstofs befindet sich eine blaue Flüssigkeit, Osmium, Schwefel und Sauerstoff haltend. Durch Behandeln mit Wasser verwandelt sie sich in ein blaues Pulver, welches gewaschen, getrocknet und, wie bei (4), durch Wasserstoffgas zu Osmium reducirt wird, wobei sich Wasser und Hydrothion entwickelt.

6. In der Retorte ist das Iridoxyd geblieben, welches durch Wasserstoffgas in der Hitze zu Metall reducirt wird. Das selten beigemischte Osmium lässt sich dem Iridoxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel und Auswaschen mit Wasser, welches osmiumsaures Kali aufnimmt, entziehen.

(Durch Glühen mit Fünffachschwefelnatrium wird das Osmiumiridium fast völlig aufgeschlossen, so dass es nach dem Auswaschen mit Wasser beim Glühen mit 1 Th. kohlensaurem Kali und 2 Salpeter fast ganz oxydirt wird, und dann mit Wasser, mit verdünnter Salpetersäure und endlich mit Salzsäure behandelt werden kann. Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner.) — vgl. Fellenberg (*Pogg.* 41, 210; 44, 220).

[714] c. *Nach Fremy* (*Compt. rend.* 18, 144).

Man glüht das Osmiumiridium mit der dreifachen Menge Salpeter in einem Tiegel, wobei nach Fremy nur wenig Osmium verflüchtigt wird, giefst nach 1-stündigem Glühen die geschmolzene Masse auf eine Platte aus, unter Bedeckung des Gesichtes, um es vor den Dämpfen der Osmiumsäure zu schützen, destillirt den in Wasser löslichen Theil mit Salpetersäure, und fängt die Osmiumsäure in wässrigem Kali auf. Nachdem aus dem Rückstande in der Retorte durch Wasser der Salpeter gezogen wurde, wird das zurückbleibende Iridoxyd in Salzsäure gelöst. Bei Zusatz von Salmiak zum Filtrat fällt rother Zweifach-Chloriridsalmiak nieder, mit Zweifach-Chlorosmiumsalmiak gemischt. Beim Durchleiten von schwefligsaurem Gas durch den in Wasser vertheilten Niederschlag wird blofs das Iridsalz in ein sich lösendes Salz verwandelt, welches aus der Salmiaklösung in grofsen braunen Säulen anschiefst, aus welchen durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas metallisches Irid erhalten wird.

[Claus' Verfahren, Ruthenium von Osmiumiridium zu trennen (s. Cap. 44). W.]

Schmiedbarmachung des Platins.

Das beim Glühen des Platinsalmiaks und ähnlicher Verbindungen zurückbleibende Platin erscheint als eine mattgraue, weiche, schwammige Masse. Um diesen Platinschwamm in zusammenhängendes Platin zu verwandeln, muss er entweder zusammengeschmolzen oder zusammengeschweifst werden. Da zur Schmelzung des Platins für sich die Hitze des Knallgas- oder Marcet'schen Gebläses nöthig ist, so wird sie nur höchst selten im Grofsen ausgeführt. — Ehedem schmolz Jeanety 3 Th. Platinerz mit 6 Th. arseniger Säure und 2 Pottasche zusammen, wobei sich die unedlen Metalle verschlackten, glühte die gegossenen Platten von Arsenplatin unter der Muffel, bis das Arsen verbrannt war, und schmiedete die zurückbleibende, durch den Arsenverlust poros gewordene, Masse zusammen; doch scheinen hierbei kleine Mengen von Arsen zurückgeblieben zu sein. — Eben so empfahl Pelletier zu diesem Zwecke den Zusatz von wenig Phosphor und Mussin-Puschkin verband das Platin mit Quecksilber, und glühte das Amalgam unter fortdauernder Compression. In neuerer Zeit sind diese Verfahrungsweisen durch die von Wollaston, bei welcher das Platin für sich zusammengeschweifst wird, verdrängt.

a. *Wollastons Verfahren* (*Phil. Transact.* 1829, 1; auch *Schw.* 57, 69; auch *Pogg.* 16, 158).

Der anzuwendende Chlorplatinsalmiak muss möglichst frei von Chloriridsalmiak sein. Man wäscht ihn gut mit kaltem Wasser, presst ihn stark aus, und erhitzt ihn nach dem Trocknen gelinde im Graphittiegel, nicht stärker, als eben zur Verjagung des Salmiaks erforderlich ist, damit der Platinschwamm in einem nicht zusammengesinterten, sondern möglichst lockeren Zustande zurückbleibe. Man reibt ihn zwischen den Händen auf die sanfteste Art zu Pulver, beutelt ihn durch Leinwand, zerreibt die darin bleibenden gröberen Theile in einer hölzernen Schale mit hölzernem Pistill, und nicht mit einem härteren Körper, durch welchen das Platin Metallglanz erhalten und dann nicht mehr so gut zusammenschweifsen würde. Zuletzt reibt man mit Wasser und trennt durch Schlämmen die feinern Theile von den gröbern. Endlich wird sämmtliches feinere Pulver mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei gemengt und in einem Messingcylinder gepresst. Dieser ist $6^3/_4$ Zoll hoch, hat oben 1,12 Zoll im Durchmesser, und unten 1,23 Zoll; sein unteres weiteres Ende ist durch einen Stahlstöpsel, welcher $^1/_4$ Zoll hineingeht und mit Fliefspapier umwickelt ist, wodurch das Ablaufen des Wassers begünstigt wird, genau verschlossen. Man streicht das Innere des Cylinders mit Speck aus, stellt denselben in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs, füllt ihn selbst mit Wasser und hierauf völlig mit dem Platinbrei. So entstehen keine Höhlungen und Ungleichheiten. Man [715] legt auf den Platinbrei zuerst eine Scheibe Fliefspapier, dann eine Scheibe Wollenzeug, und presst dann mittelst einer hölzernen Keule mit der Hand einen Theil des Wassers aus dem Brei aus. Hierauf legt man

noch eine Kupferscheibe auf, welche es möglich macht, den Cylinder in horizontaler Lage in eine sehr kräftige Hebelpresse zu bringen, in welcher ein Stempel auf die Kupferscheibe drückt. Nach dem Pressen wird der Stahlstöpsel, welcher das untere Ende des Cylinders schliefst, und hierauf der festgewordene Platinkuchen selbst aus dem Cylinder herausgenommen. Durch Rothglühen verjagt man das übrige Wasser nebst dem Fett und ertheilt dem Kuchen gröfsere Festigkeit. Hierauf setzt man ihn in einen sehr stark ziehenden, mit guten Kooken gespeisten, Windofen 20 Minuten lang einer heftigen Hitze aus, die in den letzten 5 Minuten vermindert wird. Hierbei liegt der Kuchen mit einem seiner Enden auf einer mit reinem Quarzsand bestreuten strengflüssigen Thonplatte, welche sich 2 $\frac{1}{2}$ Zoll hoch über dem Rost befindet, und auf welche ein cylindrischer Topf so gestülpt ist, dass er das Platin nirgends berührt. Man nimmt den Kuchen noch glühend aus dem Ofen, legt ihn auf die eine Basis, und schlägt sogleich mit einem schweren Hammer wiederholt auf die andre. Biegt er sich hierbei, so darf man ihn durchaus nicht von der Seite hämmern, wodurch er zerbrechen würde, sondern man muss ihn durch wohleingerichtete Schläge auf die Enden wieder gerade machen. Nachdem so der Kuchen hinreichend verdichtet ist, lässt er sich, wie jedes andre ductile Metall, durch Erhitzen und Hämmern in jede beliebige Form bringen. Hat sich das Platin im Feuer mit eisenhaltigen Schuppen überzogen, so überstreicht man es mit einem feuchten Gemenge von gleichen Maafstheilen Borax und Weinsteinsalz, und glüht es im Windofen auf einer Platinmulde, welche mit einem irdenen Topfe überstülpt ist, und taucht es noch heifs in verdünnte Schwefelsäure, welche in wenig Stunden den Fluss auflöst. — Spec. Gew. des Kuchens (mit seinen Zwischenräumen) nach dem Pressen ungefähr 10,0; nach dem heftigeren Glühen 17,0 bis 17,7; nach dem Schmieden 21,25, nach dem Ausziehen zu dickem Draht 21,4, zu höchst feinem Draht 21,5. Wollaston.

b. *Russisches Verfahren zum Behuf der Vermünzung des Platins.*

Man zerreibt den Platinschwamm trocken im Messingmörser mit einem Pistill von Messing, siebt das Pulver durch ein feines Sieb, füllt es trocken in einen gusseisernen Cylinder, presst es mit einem Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt dann den Cylinder aus der Form, glüht ihn 1$\frac{1}{2}$ Tage lang im Porcellanofen, wobei die Hitze um $\frac{1}{3}$ und der Durchmesser um $\frac{3}{16}$ abnimmt, und erhält so völlig schmiedbares Platin. Sobolewski (*Pogg.* 33, 99; auch *Ann. Pharm.* 13, 42). vgl. Marshall (*Phil. Mag. Ann.* 11, 321).

Zur Darstellung kleiner Platintiegel u. s. w. dient der von Abich (*Pogg.* 23, 309) beschriebene Stahlmörser. Man kann hierin das Platinpulver trocken oder feucht füllen, dann den Stempel mittelst einer Presse oder in Ermangelung derselben, mittelst wiederholter Hammerschläge eintreiben, hierauf, nach Entfernung der das untere Ende verschliefsenden Unterlage, durch weiteres behutsames Eintreiben des Stempels den Platincylinder herausdrücken und diesen in einem Tiegel zuerst im Windofen gelinder glühen, hierauf heftiger im Essenfeuer und noch glühend auf dem Ambos zusammenschlagen. Gm.

Jaquelain (*Ann. Chim. Phys.* 74, 213; auch *J. pr. Chem.* 22, 22) fällt die Lösung von 100 Th. Platin in Salpetersalzsäure durch die Lösung von 25 Th. Chlorkalium und 36 Th. Salmiak zugleich, trägt den gut getrockneten Niederschlag in kleinen Mengen, im Verhältniss als die Reduction erfolgt ist, in einen glühenden Platintiegel, glüht, nachdem Alles hineingebracht ist, 20 Minuten lang stärker, wäscht die schwammige Masse erst mit Salzsäure haltendem Wasser (um etwa vorhandenes Eisenoxyd zu entfernen), dann mit kochendem reinen, bis alles Chlorkalium entfernt ist, [716] erhitzt das aus feinen, weichen, leicht zusammenschweifsenden Blättchen bestehende Platin bis zum Rothglühen, bringt es noch glühend in einen erhitzten polirten gusseisernen Cylinder, der unten auf einem, als Unterlage dienendem Holzblock befestigt ist, setzt einen gut passenden polirten Cylinder darauf, ertheilt diesem erst schwache, hierauf mittelst einer Ramme heftige Schläge, nimmt den Kuchen heraus, glüht ihn wieder, und presst ihn wieder im Cylinder.

Auch wird vorgeschlagen, das Platin (wie das Kupfer) auf galvano-plastischem Wege zu reduciren. (*Phil. Mag. J.* 18, 442).

Eigenschaften des Platins. Das zu dichten Massen vereinigte Platin ist härter als Kupfer, weicher als Eisen. Es zeigt, bei der Belastung des Drahtes mit Gewichten, nach Eisen und Kupfer die gröfste Cohäsion. Es ist nach dem Gold und Silber das ductilste Metall, und lässt sich in besonders feinen Draht ausziehen. Für sich bis zu $^1/_{1940}$ Zoll Dicke, aber in die Mitte eines Silberdrahts eingeschlossen (I, 370, unten) bis zu $^1/_{5000}$ und selbst bis zu $^1/_{30000}$ Zoll Dicke, nur dass in letzterem Falle der Draht in längeren Stücken nicht zusammenhängend ist. Wollaston (*Ann. Phil.* 1, 224; auch *Gilb.* 52, 284). Lässt sich auch zu sehr feinem Blattplatin schlagen, dem Blattgold ähnlich. Klingenstein. (*Kastn. Arch.* 14, 162). Ein geringer Gehalt an Iridium vermehrt seine Härte und vermindert seine Ductilität. — Spec. Gewicht des gehämmerten 20,857 Clarke, 20,98 Borda, 21,061; Sickingen, 21,25 Faraday u. Stodart, Wollaston, 21,45 Berzelius, 21,74 Klaproth, 23,543 bei 17° Cloud; des durch Schweifsen vereinigten und zu dickem Draht ausgezogenen 21,4, des zu sehr feinem Draht ausgezogenen 21,5; des durch das Sauerstoffgasgebläse geschmolzenen und zu Draht ausgezogenen 21,16, Wollaston. Lässt sich in der Weifsglühhitze schweifsen. Hierauf beruht Wollastons Verfahren, das Platin zu vereinigen (III, 711), und das von Marx, beschädigte Patingeräthe wieder herzustellen (III, 714). — Schmilzt *für sich* nicht im heftigsten Essenfeuer. Nach Faraday u. Stodart (*Ann. Chim. Phys.* 21, 623) unvollkommen; ist aber die Kohle nicht abgehalten, so erfolgt Schmelzung durch Bildung von Siliciumplatin. — Schmilzt in der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme des Weingeistes, im Knallgasgebläse, in dem Brennpuncte grofser Brenngläser und im Kreise der Children'schen galvanischen Batterie.

Das Platin hat für chemische Geräthschaften folgende Vorzüge vor andern Metallen. 1. Es widersteht gleich dem Gold und Silber der Oxydation an der Luft beim Glühen, und ist dabei viel fester und strengflüssiger. — 2. Es wird weder von Schwefel noch von Quecksilber angegriffen. — 3. Es löst sich in keiner einfachen Säure, so dass Salpetersäure und Vitriolöl darin gekocht werden können; und auch in Salpetersäure löst es sich viel langsamer als Gold. — Zur Schonung der Platingefäfse ist Folgendes zu beachten: Sie werden angegriffen durch wässriges Chlor, und Gemische der Salzsäure mit Salpetersäure oder Chromsäure und ihren Salzen, mit Braunstein und andern Hyperoxyden. — Man darf darin kein Metall nahe bis zu dessen Schmelzpunct erhitzen, sonst bildet es mit dem Platin eine schmelzbare Legirung und durchbohrt das Gefäfs. Besonders leicht Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, und bei stärkerer Hitze auch Kupfer und Silber. — Eben so wirken die Oxyde dieser Metalle, auch die arsen- und [717] antimon-sauren Salze, wenn ein Körper vorhanden ist, der ihren Sauerstoff aufzunehmen vermag, wie organische Säuren, Filterkohle, hineinspringende Kohlenstücke, oder selbst das Kohlenoxydgas des Kohlenfeuers, besonders beim Weifsglühen, in welchem Falle auch Nickel-, Kobalt- und Kupfer-Oxyd schaden können. — Beim Schmelzen der Phosphorsäure und einiger phosphorsaurer Salze in Platin ist dieselbe Gefahr, sofern beim Einwirken von Kohle leichtflüssiges Phosphorplatin entsteht. — Beim Schmelzen eines Schwefelalkalimetalls oder eines Cyanalkalimetalls in Platin wird viel davon aufgenommen. — Beim Glühen der Platintiegel im freien Kohlenfeuer tritt aus der Kohlenasche reducirtes Silicium in den Tiegel und macht ihn spröde und zum Reifsen geneigt. — Beim Glühen von Kalihydrat oder Salpeter in Platin oxydirt sich dieses langsam, aber doch schneller, als Silber oder Gold, unter Bildung von Platinoxydkali; eben so bei Natron und noch mehr bei Lithon. — In reinen Platingefäfsen darf man, bei Abhaltung reducirender Stoffe, Phosphorsäure schmelzen; erst nach mehr als 1000 Schmelzungen werden sie spröde. Halten sie aber etwas Arsen, wie dieses bei der Darstellung nach dem Jeanety'schen Verfahren der Fall ist,

dann werden sie zwar nicht durch die aus Beinasche durch Schwefelsäure, aber durch die aus Phosphor durch Salpetersäure dargestellte Phosphorsäure angegriffen. Sie laufen zuerst blau an, und werden dann zerfressen bis zur Durchlöcherung. Hierbei färbt sich die schmelzende Phosphorsäure gelb, bedeckt sich mit einem metallglänzenden Schaum, der dann unter brauner Färbung der Säure verschwindet, und aus der in Wasser gelösten Säure fällt dann Hydrothion Schwefelplatin mit Schwefelarsen. Stierrn (*Repert.* 39, 1). — Gay-Lussac u. Thénard (*Recherches* 1, 292) nahmen wahr, dass Platintiegel beim Schmelzen von Schwefelsäure-haltender Boraxsäure darin schnell durchlöchert wurden. Wahrscheinlich hielten auch ihre Tiegel Arsen. Wenigstens habe ich diese Schmelzung häufig ohne alle Beschädigung der Tiegel vorgenommen. — Um Platingefäfse zu prüfen, koche man sie zuerst mit Salzsäure, dann mit verdünnter Salpetersäure, und untersuche, ob und was diese Säuren daraus aufnehmen. Stierrn.

Um die gebrauchten Platintiegel von anhängendem Eisenoxyd und ähnlichen Unreinigkeiten zu befreien, bestreicht man sie mit einem Gemenge von gleichen Maafsen gepulverten Boraxes und Weinsteinsalzes, die mit Wasser angemacht sind, glüht sie bis zum Schmelzen des Flusses, und lässt sie einige Stunden unter verdünnter Schwefelsäure, welche den Fluss löst. Wollaston. — Oder man setzt die zu reinigenden Tiegel in einander, immer den kleineren in den gröfseren, bringt in jeden etwas zweifach-schwefelsaures Kali, erhitzt einige Zeit, so dass die geschmolzene Masse die Tiegel innen und aufsen umgibt, und wäscht dann mit Wasser. Gm.

Durchlöcherte und sonst beschädigte Platingefäfse lassen sich durch Schweifsen wieder herstellen. Hierzu ist nöthig: Frische Oberfläche, starke Glühhitze und angemessener Hammerschlag. Wenn die Oberfläche nicht rein ist, schabt man sie mit einer scharfen Feilenkante blank und glatt, aber man darf sie nicht poliren. Auch dürfen keine Eisenflecke oder Rost auf die Fläche kommen, daher sie vorher nicht mit einem eisernen Hammer geschlagen werden darf. Zur vollkommenen Schweifsung gehört Weifsglühhitze, doch fängt das Platin schon beim Rothglühen aneinander zu kleben an. Während man die Vereinigung durch den Hammerschlag bewirkt, müssen die Stücke wenigstens noch roth glühen. Der Schlag darf nur mäfsig sein, nicht so stark, dass das Metall dabei ausgedehnt wird. Ein kurzer, fester Schlag, so schnell als möglich nach dem Herausnehmen aus dem Feuer ertheilt, reicht meist hin. Kleinere Stücke erhitzt man vor dem Löthrohr oder der Glaslampe mit dagegen gehaltener Kohle, gröfsere in der Esse. — Bei einem Risse am Rande des Tiegels hängt man ein umgebogenes schmales Stück Platinblech über den Riss, und drückt es fest, umwickelt den Tiegel unten [718] mit Eisendraht, bringt ihn hieran mittelst einer Zange ins Feuer, hierauf, wenn er weifsglüht, auf den Dorn, und ertheilt mit einem glatten breiten Hammer einen mäfsigen Schlag. Ist die Schweifsung nicht vollständig, so wiederholt man die Arbeit. — Hat ein Tiegel ein kleines Loch, so steckt man das Ende eines passenden Platindrahts hindurch, klopft ihn hier breit, zwickt ihn auf der andern Seite mit der Zange ab, und klopft ihn auch hier breit. Diese Niethe, bis zum Weifsglühen erhitzt, vereinigt sich völlig durch Einen Hammerschlag. — Bei gröfseren Löchern schmiedet man ein passendes Stück Platinblech aus, und befestigt es durch eine oder mehrere Niethen, für welche die Löcher vorgebohrt werden. Nach vollständigem Schweifsen sieht man nichts mehr dazon. Marx (*Schw.* 66, 159). — Schon Wollaston (*Pogg.* 16, 160) gab an, dass ein mit einem scharfen Werkzeuge schräg durchschnittener Platindraht, mit den Schnittflächen zusammengefügt, in der Glühhitze unter dem Hammer leicht wieder zusammenzuschweifsen ist, aber nicht mehr, oder unvollständig, wenn die Schnittflächen zuvor polirt werden.

Platinüberzüge auf Glas.

a. Durch wiederholtes gelindes Erwärmen des Zweifach-Chlorplatins mit Weingeist entsteht eine braune, sich in der Hitze leicht verkohlende Masse. Löst man diese in Weingeist, taucht in die Lösung ein Glas, und dreht es nach verschiedenen Richtungen, dass sich die Flüssigkeit gleichförmig verbreitet, und erhitzt man dann das Glas in der Weingeistflamme bis zum Glühen, so bleibt ein glänzender, nicht abzureibender Platinüberzug. Aber in Berührung mit Zink

und verdünnter Salzsäure löst er sich sogleich in zarten, durchsichtigen Blättchen ab. DÖBEREINER (*Schw.* 54, 414).

b. Die wässrige Lösung von Platinoxyd-Kali oder -Natron, mit 1/4 Maafs Weingeist versetzt, in eine graduirte Glasröhre gebracht, setzt im Sonnenlicht alles Platin in Gestalt eines so dünnen Häutchens ab, dass die Röhre noch durchsichtig und nur getrübt erscheint. In dieser Röhre verdichtet sich das Knallgas schnell; sie kann als Eudiometer, über Wasser (nicht über Quecksilber), vielmals gebraucht werden, ohne ihre Wirksamkeit zu verlieren. DÖBEREINER (*Kastn. Arch.* 9, 341).

⌈Um einen spiegelnden Ueberzug von Platin (*Platinlüster*) auf alle Arten von Glasuren, also sowohl auf Porcellan als auf Glas, zu erhalten, löst man nach LÜDERSDORF Zweifach-Chlorplatin, welches ohne Zersetzung zu erleiden zur Trockne verdampft war, in 95 bis 96 procentigem Weingeist und giefst die Auflösung in die fünffache Menge Lavendelöl. Es entsteht Einfach-Chlorplatin, welches wegen der gleichzeitigen Bildung von Essig- und Salzsäure aufgelöst bleibt. Bei Geschirren mit Bleiglasur geschieht das Einbrennen in dunkler, bei Porcellan und bleifreiem Glas in heller Rothglühhitze. — Früher bediente man sich, um Thonwaaren mit Platin zu überziehen, einer Emulsion von Platinlösung und Leinöl; dies Verfahren ist aber nur bei Bleiglasur anwendbar. (*Dingler pol. J.* 105, 36). W.⌉

Platinüberzug auf Kupfer oder Messing.

Man bringt in die kochende Lösung von 1 Th. Chlorplatinsalmiak und 8 Salmiak in 32 bis 40 Th. Wasser das vorher mit Sand und Salzsäure geputzte Kupfer oder Messing, bis sie sich in einigen Secunden hinreichend überzogen haben, putzt sie dann mit geschlämmter Kreide, wäscht und trocknet sie. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 175). — Platinüberzüge auf galvanischem Wege s. (I, 447).

⌈BROMEIS' Erfahrung über das Plattiren von Silber, Kupfer und Messing mit Platin s. *Dingl. Pol. J.* 116, 283; Ausz. L. u. K. *Jahresb.* 1850, 631. W.⌉

Das Platin zeigt 2 Zustände feiner Vertheilung: in dem in der Glühhitze erhaltenen *Platinschwamm* befindet es sich vielleicht fein vertheilt im krystallischen Zustande, und in dem bei gewöhnlicher Temperatur sich bildendem *Platinmohr* im armophen.

a. *Platinschwamm, schwammiges Platin.*

Wird gewöhnlich durch Glühen des Zweifachchlorplatin-Salmiaks dargestellt. Um diesen möglichst frei von andern Metallen zu erhalten, welche sonst dem Platinschwamm beigemengt bleiben und dessen Wirkung auf die Entzündung von Wasserstoffgas u. s. w. (z. B. bei DÖBEREINERS Feuerzeug) schwächen, dienen die bei der Zerlegung des Platinerzes angegebenen Methoden, namentlich die von BERZELIUS (III, 708; Verfahren b, Nr. 7—12) und von DÖBEREINER und WEISS (III, 707; 3. u. 4), nur dass man die vom Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Salzsäure ansäuert, und sogleich durch Salmiak fällt und durch Auswaschen von allem Chlorcalcium befreit. (Das Waschwasser des durch Kalk erzeugten Niederschlags wird nach dem Zusatz von Salzsäure zuerst durch Abdampfen concentrirt, ehe man durch Salmiak fällt.) (*N. Br. Arch.* 14, 274). — Der Platinschwamm ist eine graue, matte, weiche, porose Masse, von dem spec. Gew. des dicht vereinigten Platins. [719] Je heftiger er geglüht wird, desto dichter vereinigt er sich. Durch den Strich mit einem harten Körper verdichtet er sich zu metallglänzenden Blättchen. — Seine Wirkungen auf die mit Sauerstoffgas gemengten brennbaren Gase und Dämpfe sind vorzüglich (I, 507 bis 508) beleuchtet worden.

b. *Platinmohr* oder *Platinschwarz.*

Diese Form des Platins mit ihren auffallenden Wirkungen auf Sauerstoff und brennbare Körper wurde zuerst von EDM. DAVY entdeckt, welcher sie aber wegen zufälliger geringer Beimengungen für salpetrigsaures Platinoxydul hielt, bis LIEBIG zeigte, dass der reine Platinmohr höchst fein vertheiltes reines Platin ist.

Darstellung. 1. Man zieht aus Legirungen des Platins mit andern Metallen diese durch Säuren aus, welche das Platin nicht angreifen. So bleibt das Platin als schwarzes Pulver mit den Eigenschaften des Platinmohrs. a. Auf diese Weise

erhielt es schon DESCOTILS (III, 708), welcher daran das Zischen beim Erhitzen wahrnahm. (Nach BOUSSINGAULT hält dieses schwarze Pulver noch 31 Proc. Zink. s. *Platin und Zink*.) [Aber BOUSSINGAULT unterliefs die Anwendung von Salpetersäure und Vitriolöl.] — Man erhält einen kräftigen Mohr, wenn man 1 Th. Platinerz mit 2 Th. Zink zusammenschmelzt, die Legirung gepulvert mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bis alles Zink gelöst ist, was langsam geschieht, und das rückständige Pulver durch Schlämmen mit Wasser von den schwerern Körnern des Osmiumiridiums trennt, dann mit Kalilauge, dann wieder mit Wasser wäscht. Da dem so erhaltenen Platinmohr noch das Osmium und Iridium des Platinerzes beigemengt ist, so verwandelt er, indem er aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und auf das Osmium überträgt, dieses bald nach dem Trocknen in Osmiumsäure, welche dann durch Destillation mit Wasser geschieden werden kann. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 17, 67). — b. Auch von einer Legirung des reinen Platins mit Kupfer und Zink blieb mir nach dem Behandeln mit Salpetersäure das Platin als Platinmohr. — c. Fällt man ein Gemisch aus salzsaurem Platinoxyd und Eisenoxyd durch Ammoniak, reducirt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in der Glühhitze durch Wasserstoffgas, und zieht aus dieser Legirung von Platin und Eisen letzteres durch Salzsäure aus, so bleibt ein schwarzes Pulver, welches, lange nicht bis zum Glühen erhitzt, in offenen Gefäfsen Feuer fängt und schwach verzischt, aber nicht in verschlossenen Gefäfsen, und welches mit Weingeist nicht glühend wird. BERZELIUS. (Dieses Pulver hält nach BOUSSINGAULT 19,9 Proc. Eisen s. *Platin* und *Eisen*. Daselbst findet sich auch ein ähnliches, von FARADAY u. STODART erhaltenes Pulver beschrieben.) — d. Platin, mit Kalium zusammengeschmolzen, scheidet sich bei Wasserzusatz in schwarzen Schuppen ab. BERZELIUS. — Diese 2 von BERZELIUS erhaltenen Körper sind Platinmohr. Sie entzünden auch den Weingeist, namentlich d, wenn dieses zuvor durch Waschen mit Kali und Wasser von der noch anhängenden Salzsäure befreit wird. W. DÖBEREINER.

2. Man fällt das Platin aus seinen Lösungen durch Zink. — Die Zweifach-Chlorplatinlösung muss freie Salzsäure enthalten und verdünnt sein, wenn sie den Mohr liefern soll; aus einer neutralern Lösung fällt Zink das Platin in grauen zusammenhängenden Stücken. LIEBIG. — Der durch Zink aus der Platinlösung erhaltene Niederschlag (III, 704; Nr. 4), nachdem er durch Salpetersäure vom Palladium befreit wurde, mit Wasser gewaschen, mit Kalilauge gekocht und wieder gewaschen, zeigt sich dichter, als anderer, absorbirt weniger Sauerstoff, entzündet daher nicht so leicht den Weingeist und eignet sich daher am besten zu dessen Umwandlung in Essigsäure. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 259). Vgl. W. DÖBEREINER (*Schw.* 54, 414). Auch kann man mit Salzsäure übergossenes Zweifach-Chlorplatin-Ammonium oder -Kalium durch Zink reduciren, und den Mohr durch Salpetersäure vom Zink befreien. BERZELIUS.

3. Man fällt salzsaures Platinoxyd durch Hydrothion, und setzt das gewaschene Schwefelplatin einige Wochen der Luft aus. So entsteht [720] oxydirtes Schwefelplatin. W. DÖBEREINER (*Schw.* 54, 414). [Da das feuchte Schwefelplatin an der Luft nach BERZELIUS so viel Schwefelsäure bildet, dass das als Unterlage dienende Papier dadurch geschwärzt wird, so möchte das oxydirte Schwefelplatin als blofsgelegtes fein vertheiltes Platin zu betrachten sein, mit Schwefelsäure gemengt.]

4. Man reducirt das Platin durch eine organische Verbindung. — a. Durch Ameisensäure. — Salzsaures Platinoxyd mit ameisensaurem Natron gemischt. GÖBEL. Oder Platinoxyd-Natron mit wässriger Ameisensäure erwärmt. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 181).

b. Durch Weinsäure. COOPER (*Quart. J. of Sc.* 5, 120) erhielt aus salzsaurem Platinoxyd durch weinsaures Natron bei 82 bis 93° ein grauschwarzes Pulver, welches er für Platinoxydhydrat hielt; es schrumpfte beim Glühen auf 1/8 zusammen, und wurde zu ductilem Platin. — Dieser Niederschlag, gewaschen und bei 100° getrocknet, verliert beim Glühen blofs 1,41 Proc. hygroskopisches Wasser und ist als Platinmohr zu betrachten. Denselben Niederschlag erhält man mit weinsaurem Kali, Ammoniak oder Kalk in der Siedhitze, und zwar unter Kohlensäureentwicklung, aber nicht mit freier Weinsäure und Weinstein; in

der Kälte fällt weinsaures Kali Chlorplatinkalium. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. J.* 2, 94).

c. Durch Weingeist. *α*. EDM. DAVY's ursprüngliches Verfahren (*Schw.* 31, 340): Man schlägt aus salzsaurem Platinoxyd durch Hydrothion Schwefelplatin nieder, verwandelt dieses durch Kochen mit Salpetersäure in schwefelsaures Platinoxyd, und versetzt die Lösung mit gleichviel Weingeist. Es entsteht in der Kälte nach mehreren Tagen, beim Erhitzen sogleich, unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit, ein schwarzer, mit Wasser auszuwaschender Niederschlag. Derselbe liefert beim Erhitzen aufser andern Producten (s. u.) Untersalpetersäure. E. DAVY. Kocht man aber den Niederschlag zuvor mit Kali, dann mit Wasser aus, so behält er noch seine eigenthümlichen Eigenschaften, und entwickelt beim Erhitzen nichts Salpetriges mehr, also ist dieses unwesentlich. LIEBIG (*Pogg.* 17, 102). — *β*. Man erhitzt Einfach-Chlorplatin mit 12mal so viel Weingeist von 0,813 spec. Gew. in einer Retorte mit Vorlage gelinde. Es wird schwarz, während die farblose weingeistige Flüssigkeit sauer wird und Salznaphta-Dampf entwickelt. Nach dem Abgiefsen derselben wäscht und trocknet man den schwarzen Körper. Derselbe zeigt beim Erhitzen, auch bei abgehaltener Luft, feuriges Zischen und Verglimmen, wobei sich Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser entwickeln. ZEISE (*Pogg.* 9, 632). Leitet man über dieses Präparat Wasserstoffgas, so erhitzt es sich bis zum Glühen, liefert aber dabei kein Wasser sondern Salzsäure; also hält es zufällig noch eine Chlorverbindung. LIEBIG (*Pogg.* 17, 102). — *γ*. Man setzt Zweifach-Chlorplatin einer anhaltenden starken Hitze aus, bis es gröfstentheils in Einfach-Chlorplatin übergegangen ist, zieht das unzersetzt gebliebene mit heifsem Wafser aus, erhitzt das sich nicht in Wasser lösende Einfach-Chlorplatin in einem Kolben mit starker Kalilauge bis zur völligen Lösung, entfernt die schwarze Flüssigkeit vom Feuer und setzt, während sie noch heiss ist, allmälig Weingeist hinzu. Es entwickelt sich unter starkem Aufbrausen viel Kohlensäure mit einer besondern ätherartigen Substanz, und der Mohr fällt als ein sehr schweres Pulver nieder, welches man erst mit etwas Weingeist, dann mit Salzsäure, dann mit Kali, dann 4 bis 5mal mit Wasser auskocht, und nach gutem Auswaschen in einer Porcellanschale trocknet, ohne es mit einem Filter oder einer andern organischen Substanz in Berührung zu bringen. Setzt man zu der Lösung des Einfach-Chlorplatins in Kali vor dem Kochen mit Weingeist viel salpetersaures Kupferoxyd, so hält der Mohr das doppelte Gewicht Kupfer beigemischt, und ist noch eben so wirksam. LIEBIG (*Pogg.* 17, 101; Ausz. *Mag. Pharm.* 29, 101). — *δ*. Man löst 3 Th. Kalihydrat in 12 bis 18 Th. kochendem Branntwein, bringt in die in einem weiten Glasgefäfse befindliche Lösung 4 Th. Zweifach-Chlorplatinkalium, und setzt das Gefäfs unter öfterem Umrühren an einem warmen [721] Orte den Sonnenstrahlen 8 Tage lang aus, bis alles Platin gefällt ist, und beim Umrühren keine Gasblasen mehr vom Niederschlage aufsteigen. Sollte die Flüssigkeit während dieser Arbeit aufhören, alkalisch zu reagiren, so fügt man mehr Kali hinzu, da dieses immer vorwalten muss. Dieses verbindet sich nämlich mit der Essigsäure, welche aus dem Weingeist durch den Sauerstoff desjenigen Theils des Kali's gebildet wird, an welchen das Chlor des Chlorplatins tritt. Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit wäscht man den Mohr erst mit reinem, dann mit Essigsäure-haltendem, dann wieder mit reinem Wasser und trocknet ihn auf Fliefspapier. Behandelt man auf diese Art grofse Oktaeder des Zweifach-Chlorplatinkaliums, so erhält man einen Mohr von gröfster Zündkraft. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 1). — Auch kann man die Lösung des Platins in Salpetersalzsäure, mit Kali übersättigt und mit etwas Weingeist gemischt, so lange in die Sonne stellen, bis alles Platin als Mohr gefällt ist. Hierbei entwickelt sich, wenn die Lösung noch Salpetersäure hält, gegen das Ende des Processes sehr viel Ammoniak, dessen Bildung aufhört, sowie alles Platin zu Mohr reducirt ist. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 476). — *ε*. Man mischt salzsaure Platinoxydlösung zuerst mit essigsaurem Natron, dann mit Weingeist. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 181).

d. Durch Zucker. Man erwärmt die wässrige Lösung von 4 Th. Zweifach-Chlorplatin, mit 10 bis 12 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron und 1 Th. Zucker versetzt unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade so lange auf 100°, bis nach vorausgegangener dunkelbrauner Färbung in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde alles Platin als Mohr gefällt ist, decanthirt nach dem Erkalten die Flüssigkeit,

wäscht den Mohr mit Wasser und trocknet. Dieses Verfahren ist das bequemste und wohlfeilste; es gelingt nur, wenn die Platinlösung frei von Salpetersäure ist; der so erhaltene Mohr zündet so gut, wie der von E. DAVY. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 1).

Wie auch der Platinmohr bereitet sei, so ist es gut, ihn mit Salpetersäure zu kochen, um fremde Metalle zu entziehen, dann mit Kalilauge, dann mit Wasser. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 17).

Der Platinmohr ist ein zartes, abfärbendes, schwarzes, mattes Pulver. E. DAVY. Körnig und rauh anzufühlen, von 15,78 bis 16,32 bis 17,572 spec. Gewicht. Erhält durch den Druck Metallglanz und weifse Farbe. Geruchlos. LIEBIG. Der Mohr aus Platinoxydnatron und Ameisensäure ist nicht pulverig, sondern äufserst feinblättrig. DÖBEREINER.

Hat man den Mohr durch Auskochen mit Wasser völlig vom Weingeist befreit, und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, und lässt dann schnell Luft hinzu, so erfolgt so reichliche Absorption [des Sauerstoffgases], dass sich der Mohr bis zum Glühen erhitzt, und das Papier, worin er eingewickelt ist, verbrennt. LIEBIG.

Der Mohr LIEBIGS verliert beim Glühen in Luft, Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas nichts von seinem Gewichte, zeigt dabei kein Feuer, und bildet mit Wasserstoffgas kein Wasser. — Während des Trocknens absorbirt der Mohr aus der Luft sehr viel Sauerstoffgas und kein oder äufserst wenig Stickgas. Beim Glühen sollte er das Sauerstoffgas entwickeln; aber statt dessen liefert er kohlensaures Gas, nur bisweilen mit Sauerstoffgas gemengt. Denn er enthält immer Kohlenstoff, selbst der durch Zink gefällte, weil dieses nicht frei von Kohlenstoff ist. So liefern 60 Gran durch Zink dargestellter Mohr, in welchem nach der Menge von kohlensaurem Gas, die er mit Ameisensäure erzeugt, 1,26 Würfelzoll Sauerstoffgas anzunehmen sind, statt dessen beim Glühen 1,20 Würfelzoll kohlensaures Gas nebst einer Spur Wasser. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 10).

Manche Arten von Platinmohr zeigen beim Erhitzen, noch weit vor dem Glühen, feuriges Zischen. Der aus Platinzink nach DESCOTILS und DÖBEREINER dargestellte (1, a) verpufft, bisweilen wie Schiefspulver, DESCOTILS; der aus Platineisen gewonnene (1, c) zeigt das feurige Zischen bei schwachem Erhitzen in einem offenen Gefäfse, nicht in [722] einem verschlossenen. BERZELIUS. — Der E. DAVY'sche (4, c, α), welcher 96,25 Proc. Platin und 3,75 salpetrige Säure, Sauerstoff und Kohlenstoff hält, verzischt beim Erhitzen mit einem rothen Flämmchen zu Platin, und liefert, bei abgehaltener Luft erhitzt, kohlensaures Gas, Sauerstoffgas, Wasser, Untersalpetersäure und Platin. E. DAVY. — Sollte dieses Zischen von gröfseren Mengen Kohlenstoff, Weingeist oder andern Kohlenstoffverbindungen in diesen Arten von Platinmohr abzuleiten sein? So fand LIEBIG, dass sein Platinmohr, im Vacuum getrocknet, noch Weingeist zurückhielt (nur durch längeres Kochen mit Wasser auszutreiben) und sich daher bei 100° entzündete.

[Um diese Frage zu beantworten, warf W. KNOP Kalium oder Natrium in eine Lösung von trocknem Zweifach-Chlorplatin in Weingeist. Er erhielt einen äufserst feinen, sich schwer absetzenden Mohr, der, wie der von DESCOTILS, wie Schiefspulver abblitzte, wenn er mäfsig erhitzt wurde, und, in eine Flamme geworfen, stark leuchtete. Da er im Verlauf von 8 bis 10 Tagen, besonders wenn man ihn mit Wasser befeuchtet ins Sonnenlicht legt, deutlichen Geruch nach Essigsäure entwickelt, hält ihn KNOP für eine Platinäthylverbindung. (*Chem. Pharm. Centralbl.* 1852, 431). L.]

Der Mohr wirkt durch den von ihm absorbirten Sauerstoff oxydirend auf die meisten unorganischen und organischen brennbaren Gase und Dämpfe, wobei er sich bis zum Erglühen und bei Luftzutritt zur Entflammung der Gase erhitzen kann. Ist hierbei Luft oder Sauerstoffgas abgehalten, so hört diese Oxydation auf, sobald der vom Mohr verschluckte Sauerstoff verzehrt ist (auch hierbei kann der Mohr, wenn er nicht befeuchtet ist, in Wasserstoffgas zum Glühen kommen); aber bei Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas nimmt der Mohr daraus wieder den Sauerstoff auf, welchen er an den brennbaren Stoff abgetreten hatte, und so dauert die Verbrennung fort. W. DÖBEREINER. vgl. (I, 509). s. auch *Kleesäure*, *Ameisensäure*, *Sumpfgas*, *ölbildendes Gas*, *Aether*, *Weingeist*,

Holzgeist und *Cyan*. — Je stärker und öfter der Mohr bei seiner Wirkung auf brennbare Gase zum Erglühen kommt, desto dichter wird er, und desto mehr nähert er sich in seinen Eigenschaften und in seiner Wirksamkeit dem Platinschwamm. — Er verliert seine Wirksamkeit in Ammoniakgas und beim Befeuchten mit Salzsäure, erhält sie aber beim Befeuchten mit wässrigem Aetzkali oder kohlensaurem Natron und Trocknen wieder, wobei das Ammoniak entweicht. Auch durch Befeuchten mit salzsaurer Platinlösung und Weingeist zugleich verliert der Platinmohr seine Wirksamkeit, die durch anhaltendes Waschen mit Wasser oder Befeuchten mit kohlensaurem Natron und Trocknen wieder hergestellt wird. Schwefelsäure und Salpetersäure schwächen die Wirksamkeit nicht. W. Döbereiner.

Der Edm. Davy'sche Platinmohr zeigt noch folgende Verhältnisse: In trocknem Ammoniakgas wird er unter Knistern und Funkensprühen rothglühend, und verschluckt viel davon. Mit wässrigem Ammoniak geschüttelt, wobei sich Gasblasen entwickeln, erhält er verpuffende Eigenschaften. Mit Phosphor erhitzt, liefert er unter lebhaftem Feuer Phosphorplatin, und mit Schwefel erhitzt, blaues Schwefelplatin. E. Davy.

Verbindungen des Platins.

Platin und Sauerstoff.

A. *Platinoxydul.* PtO.

Scheint sich bei der Verbrennung des Platins, welche erst bei dem Schmelzpuncte desselben unter Funkensprühen und unter Entwicklung eines Rauchs und Bildung eines schmutziggrünen Staubes erfolgt, zu erzeugen. Die Verbrennung erfolgt noch nicht in der gewöhnlichen Weifsglühhitze, sondern nur in der Flamme des mit Sauerstoffgas verbrennenden Wasserstoffgases; des durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistes; oder, wenn man durch dünne Platindrähte die Entladung einer starken Volta'schen Säule oder einer starken elektrischen Batterie bewirkt.

Darstellung. 1. Durch behutsames Erhitzen des Platinoxydulhydrats, bis es sein Wasser verloren hat. Berzelius. — 2. Durch starkes Rothglühen des Herschel'schen Platinoxydkalks im bedeckten Tiegel erhält man ein dunkelviolettes [723] Pulver, welches sich mit Wasser stark erhitzt, und, durch Wasser und Salpetersäure von Chlorcalcium und Kalk befreit, Platinoxydul lässt. Döbereiner (*Pogg.* 28, 183).

Eigenschaften. Nach (1) grau, Berzelius, nach (2) dunkelviolett, Döbereiner.

Pt	99	92,52
O	8	7,48
PtO	107	100,00

(PtO = 1233,499 + 100 = 1333,499. Berzelius.)

Zersetzungen. Wird in der Glühhitze zu Metall, detonirt in der Glühhitze lebhaft mit Kohlenpulver. Berzelius. — Wird durch wässrige Ameisensäure unter stürmischer Kohlensäureentwicklung zu Platinmohr reducirt. W. Döbereiner.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Platinoxydulhydrat.* — Man zersetzt das Einfach-Chlorplatin durch gelinde erwärmtes wässriges Kali und wäscht aus. — Ein Theil des Oxyduls bleibt im Kali mit dunkelgrüner Farbe gelöst, daraus durch Schwefelsäure fällbar. Berzelius. — Es lässt sich aus dem so erhaltenen Hydrat nicht alles Chlor entfernen; bei zu viel Kali erfolgt Wiederauflösung. Liebig (*Pogg.* 17, 108). Dem aus Einfach-Chlor-

platin durch Natron abgeschiedenen Hydrat lässt sich durch Waschen mit Wasser lange nicht alles Natron entziehen, welches dann beim Glühen neben Platin übrig bleibt. Vauquelin. — Voluminoses, schwarzes Pulver. — Verliert in der Hitze sein Wasser, dann seinen Sauerstoff; zerfällt mit siedender Salzsäure in wässriges Zweifach-Chlorplatin und zurückbleibendes Metall, mit siedendem wässrigen Kali in sich lösendes Platinoxydkali und in Metall. Berzelius.

b. Mit Säuren bildet das Platinoxydul die *Platinoxydulsalze*. Das nach (2) erhaltene violette Oxydul löst sich in keiner Sauerstoffsäure, die schweflige ausgenommen, beim Kochen mit wässriger Kleesäure nimmt es diese auf. Döbereiner. — Die Platinoxydulsalze sind theils dunkelbraun und roth, theils farblos. Sie lassen beim Glühen metallisches Platin. Aus ihren Lösungen fällt Hydrothion und Hydrothionammoniak unter brauner Färbung nach einiger Zeit braunschwarzes Einfach-Schwefelplatin, in einem grofsen Ueberschuss von Hydrothionammoniak mit braunrother Farbe löslich. Iodkalium färbt sie tief rothbraun und gibt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Flüssigkeit einen schwarzen metallglänzenden Niederschlag. Salzsaures Zinnoxydul färbt die Lösungen tief rothbraun, ohne Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt sie schwarz. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung grünes krystallisches Einfach-Chlorplatin-Ammoniak. Kohlensaures Kali oder Natron gibt einen bräunlichen Niederschlag, welcher sich langsam absetzt, wobei die Flüssigkeit braunroth bleibt. — Ohne Wirkung sind: Kali, kohlensaures Ammoniak, phosphorsaures Natron, Kleesäure, Cyanquecksilber und Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium. H. Rose (*Analyt. Chemie*).

c. Mit Ammoniak zu eigenthümlichen Salzbasen; mit Kali und Natron.

[724] Durch Vermischen des mit heifsem Wasser verdünnten salzsauren Platinoxyds mit möglichst neutralem salpetersauren Quecksilberoxydul erhielt Cooper einen gelbbraunen (wahrscheinlich aus Kalomel und Platinoxyd bestehenden) Niederschlag, welcher durch gelindes, nicht bis zum Glühen gehendes Erhitzen in verdampfendes Kalomel und in zurückbleibendes schwarzes Oxydul zersetzt wurde, welches 95,764 Platin auf 4,235 Sauerstoff enthielt. (Jedoch scheint der Sauerstoffgehalt je nach dem Grad der Erhitzung zu wechseln. Berzelius, Phillips, (*Ann. Phil.* 22, 198).

Siedet man Knallplatin mit starker Salpetersäure zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand beinahe bis zum Rothglühen, befreit das rückbleibende Oxyd nach dem Pulvern durch Auskochen mit Wasser und wässrigem Kali von der, hartnäckig anhängenden, Salpetersäure, und trocknet es beim Siedpuncte des Quecksilbers, so erscheint es dunkel stahlgrau, metallglänzend, enthält 89,37 Metall auf 10,63 Sauerstoff, verliert in starker Rothglühhitze den Sauerstoff, zersetzt sich beim Erhitzen mit Zinkfeile unter lebhaftem Glühen in Platin und Zinkoxyd, mit Schwefel in Schwefelplatin und schweflige Säure, und zeigt sich nur in erhitzter Salzsäure, nicht in kalter Salzsäure, kochender Salpetersäure und wässrigen Alkalien löslich. Edm. Davy (*Schw.* 31, 353). — Ist dies ein Gemenge von Oxydul und Oxyd, oder ein eigenes mittleres Oxyd?

[Nach Hittorf bildet Platin, als negativer Pol einer galvanischen Kette in geschmolzenes salpetersaures Kali tauchend, ein blaues Oxyd. Eine blaue Flüssigkeit fliefst fortwährend vom Platin ab, geht aber, sobald sie das Platin verlässt, in gelbes und grünes Oxyd über, welche im salpetersauren Kali suspendirt bleiben; wenn dieses erkaltet und Feuchtigkeit anzieht, so geht das blaue in das gelbe Oxyd über. In salpetersaurem Natron ist die Oxydation schwächer und die Farbe heller und schöner; das blaue Oxyd geht hier nur in gelbbraunes über. W.]

B. *Platinoxyd.*

Bildung. Das Platin oxydirt sich nicht durch Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure; verwandelt sich in salzsaures Oxyd bei seiner Behandlung mit Salpetersalzsäure oder mit wässrigem Chlor, obwohl hiermit langsam; auch oxydirt es sich beim Glühen mit Kalihydrat, mit Lithonhydrat oder kohlensaurem Lithon, bei Zutritt der Luft, und beim Glühen mit Salpeter.

Darstellung. Man erhitzt gelinde das Platinoxydhydrat. Berzelius.

Eigenschaften. Schwarzes Pulver. Berzelius.

			Berzelius.	Chenevix.	Richter.
Pt	99	86,09	85,93	87	89,3
2 O	16	13,91	14,07	13	10,7
PtO^2	115	100,00	100,00	100	100,0

($PtO^2 = 1233,499 + 200 = 1433,499$. Berzelius.)

Verwandelt sich in der Hitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Platin.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Platinoxydhydrat.* — 1. Aus den meisten Platinsalzen schlagen Alkalien ein basisches Doppelsalz nieder; aus salpetersaurem Platinoxyd fällt jedoch das Kali anfangs reines Hydrat, welches man absondert, und erst später Doppelsalz. Berzelius. — 2. Man fällt das schwefelsaure Platinoxyd in der Hitze durch kohlensauren Kalk, zieht aus dem Niederschlag durch Essigsäure den überschüssigen kohlensauren Kalk aus, und wäscht ihn dann lange [um den Gyps zu entfernen]. Wittstein (*Repert.* 74, 43). — 3. Man entzieht dem Platinoxydnatron durch Essigsäure das Natron. Döbereiner (*Pogg.* 28, 181). — Das Hydrat (1) ist in frischgefälltem Zustande rostfarben, dem Eisenoxydhydrat ähnlich schrumpft beim Trocknen zu einer gelbbraunen Masse [725] zusammen. Wird beim Erhitzen unter Verlust des Wassers schwarz. Berzelius. — (2) ist ein umbrabraunes Pulver, welches sich nicht bei 100° zersetzt, aber in stärkerer Hitze unter Explosion und Herausschleudern eines Theils mit schwärzlichem Rauch in Wasserdampf, Sauerstoffgas und Platin zerfällt. Wittstein.

			Wittstein.
Pt	99	74,44	73,98
2 O	16	12,03	26,02
2 HO	18	13,53	
$PtO^2,2HO$	133	100,00	100,00

b. Mit Säuren zu *Platinoxydsalzen.* Aus dem durch Auflösen des Platins in Salpetersalzsäure erhaltenen, durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreiten und wieder in wenig Wasser gelösten Zweifach-Chlorplatin (oder salzsauren Platinoxyd) können mehrere andere Salze dargestellt werden, wenn man so lange die Verbindung des Kali's mit einer andern Säure zufügt, als ein Niederschlag von Zweifach-Chlorplatinkalium entsteht, die abgegossene Flüssigkeit abdampft und den Rückstand in wenig Wasser aufnimmt, welches noch etwas Zweifach-Chlorplatinkalium zurücklässt. Berzelius (*Pogg.* 1, 436). Die Platinoxyd-

salze haben eine gelbe oder braune Farbe, röthen Lackmus und schmecken zusammenziehend. Sie liefern durch Glühen metallisches Platin und ertheilen den Flüssen keine Farbe. Aus ihrer wässrigen Lösung schlagen Phosphor und die meisten Metalle das Platin metallisch nieder. Die Reduction des Platins erfolgt aus der salzsauren Lösung viel langsamer, als die des Goldes. Am schnellsten reduciren es Zink, Kadmium, Eisen, Kobalt und Kupfer; das Platin überzieht die Metalle als schwarzes Pulver, welches sich allmälig zu Blättchen vereinigt; ein Theil des Platins legt sich, besonders bei der Fällung durch Eisen oder Kupfer, metallisch an die benachbarte Glaswandung. — Nickel, Quecksilber und Wismuth reduciren langsamer, und zwar scheidet letzteres metallglänzendes Platin ab. — Zinn reducirt schnell, allein der sich lösende Theil desselben gibt mit dem unzersetzten Platinsalze eine gelöst bleibende braunrothe Verbindung. — Blei reducirt das Platin anfangs ziemlich schnell, in metallglänzendem Zustande, bis der Ueberzug von Chlorblei die Wirkung hemmt. — Aehnlich, aber viel langsamer, wirkt Silber. — Antimon läuft in den ersten Tagen blofs grau an, reducirt aber allmälig alles Platin. — Arsen überzieht sich ziemlich bald mit einem schwarzen Pulver, und färbt die Lösung dunkler, bewirkt aber selbst in Monaten keine vollständige Reduction. — Tellur fällt das Platin sehr langsam als schwarzes Pulver. — Palladium fällt es sehr unbedeutend. (Selen reducirt nichts.) Fischer (*Pogg.* 9, 256; 10, 607; 12, 503). — Mehrere organische Verbindungen reduciren aus der salzsauren Lösung das Platin als Platinmohr. Ameisensaure, weinsaure und traubensaure Alkalien in der Wärme, und, nach dem Zufügen von Kali oder kohlensaurem Natron, auch Weingeist und Zucker. — Kleesaure, citronsaure, essigsaure und benzoesaure Alkalien wirken nicht reducirend. Brandes (*Ann. Pharm.* 9, 302). — Hydrothion bewirkt anfangs blofs eine Bräunung, und erst nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag von Schwefelplatin; derselbe Niederschlag entsteht durch Hydrothion-Ammoniak, und löst sich in einem grofsen Ueberschuss desselben [726] mit dunkelbraunrother Farbe. — Die Gränze der Reaction findet statt bei 1 Th. Platin in 30000 Th. Flüssigkeit; der Niederschlag ist in Salzsäure löslich. Fischer (*Schw.* 53, 108). — 1 Th. Zweifach-Chlorplatin, in 100 Th. Wasser gelöst und mit 25 Th. Salzsäure versetzt, wird durch Hydrothion nicht mehr gefällt. Reinsch (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Freie Niederschwefelsäure fällt die Platinlösungen schwarz. Langlois. — Hydriod färbt sie rothbraun und schlägt nach 2 Tagen metallisches Platin in Flocken nieder, Silliman (*Sill. amer. J.* 6, 326); Iodkalium färbt sie tief braunroth, gibt einen braunen Niederschlag [von Iodplatin], und erzeugt beim Erhitzen einen metallischen Ueberzug der Wandungen. H. Rose. 1 Th. Platin, als Chlorplatin in 10000 Flüssigkeit färbt sich mit Iodkalium erst pomeranzengelb, dann roth; bei 20000 Flüssigkeit in einigen Minuten gelb, dann roth; bei 40000 erst gelblich, dann rosenroth; bei 80000 noch deutlich rosenroth; bei 160000 nach 5 Minuten rosenroth; bei 320000 Flüssigkeit nach einiger Zeit kaum merklich rosenroth. Lassaigne (*J. Chim. med.* 8, 585). — 1 Th. Chlorplatin in 10000 Th. Wasser gibt mit Iodkalium braunrothe Färbung, dann dunkelgrüne, endlich schwarzen Niederschlag, und bei mehr Flüssigkeit eine rothe Färbung, die noch bei höchstens 1000000 Wasser erkennbar ist. Walcker (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 378). — Salzsaures Zinnoxydul bewirkt eine dunkelrothbraune Färbung, und nach längerer Zeit einen eben so gefärbten gallertartigen Niederschlag unter Entfärbung der Flüssigkeit. Bei verdünnter Lösung gibt salzsaures Zinnoxydul gelbe Färbung mit gelbem Niederschlag, der sich in Salzsäure mit brauner Farbe löst. Die Gränze der Färbung zeigt sich bei 1 Th. Platinoxyd auf 100000 Th. Flüssigkeit; hierbei ist eine saure Zinnlösung, welche den Niederschlag gelöst behält, empfindlicher, als die neutrale. Fischer (*Schw.* 53, 108). 1 Th. Platin (als Chlorplatin) in 10000 Th. Flüssigkeit gibt mit salzsaurem Zinnoxydul rothgelbe Färbung mit Niederschlag; bei 20000 Th. blassere rothgelbe Färbung ohne Niederschlag; bei 40000 pomeran-

zengelbe; bei 80000 gelbliche; bei 160000 blassgelbe und bei 640000 sehr blassgelbe Färbung. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 585). — Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt das salzsaure Platinoxyd stark rothgelb. Platinsalmiak, in 100000 Th. Wasser gelöst, gibt mit der Quecksilberlösung sogleich gelbe Färbung und bald einen gelben Niederschlag; bei 200000 Th. Wasser zeigt er nach einigen Minuten noch deutliche gelbe Färbung. BÖTTGER (*Schw.* 68, 292). — Bei Gegenwart von Salzsäure fällen Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und andere Ammoniaksalze citronengelben krystallisch-pulvrigen Zweifach-Chlorplatin-Salmiak, nicht merklich in Säuren, aber in viel Wasser löslich. Eben so geben Aetzkali, kohlensaures Kali und andere Kalizalze Zweifach-Chlorplatinkalium von gleichem Aussehen und Verhalten. Dagegen gibt kohlensaures Natron in der Kälte keinen Niederschlag, und beim Erwärmen einen braungelben von Platinoxydnatron.

Die Platinoxydsalze werden nicht gefällt durch Phosphorwasserstoffgas (Unterschied von Palladium), BÖTTGER; Eisenvitriol (Unterschied von Silber, Gold und Palladium); phosphorsaures Natron; Kleesäure; Galläpfelaufguss; Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium (nur dass bei Gegenwart von Salzsäure etwas Zweifach-Chlorplatinkalium niederfallen kann); Cyanquecksilber (Unterschied von Palladium).

c. Mit allen Alkalien.

Platin und Kohle.

[727] *Kohlenstoff-Platin.* — Platin lässt sich in Berührung mit Kohle im Essenfeuer schmelzen, CHENEVIX, DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, 89); doch scheint das Platin hierbei nicht sowohl Kohle, als vielmehr Silicium aufzunehmen. s. *Siliciumplatin.* — Platingefäfse nehmen beim Glühen über Weingeist nur höchst wenig an Gewicht zu, was vielleicht vom Kohlenstoff abzuleiten ist; z. B. eine Schale, 6 Loth schwer, in 10 Jahren um 6 Gran. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 148). — Glüht man Platin über einer einfachen Weingeistlampe, so setzt sich da, wo das Innere der Flamme mit dem Platin in Berührung kommt, ein Rufs an, bei dessen Verbrennen etwas Platin bleibt. BERZELIUS.

Erhitzt man Acechlorplatin in einer Retorte allmälig bis zum Glühen, und lässt bei abgehaltener Luft erkalten, so erhält man einen schwarzen Rückstand von PtC^2, welcher unter der Linse kein freies Platin zeigt, und, an der Luft erhitzt, nur langsam verbrennt, unter Rücklassung des Platins. Erwärmte Salpetersalzsäure löst daraus das meiste Platin auf, und lässt 12,29 Proc. Kohle, die noch etwas Platin hält. ZEISE (*J. pr. Chem.* 20, 209)

			ZEISE.
Pt	99	89,19	88,878
2C	12	10,81	11,122
PtC^2	111	100,00	100,000

Platin und Boron.

Boron-Platin? — Platin, mit Borax und Kohle erhitzt, schmilzt zu einer harten, spröden, etwas krystallischen Masse zusammen, welche, in Salpetersalzsäure aufgelöst, Boraxsäure liefert. DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, 88).

Platin und Phosphor.

Phosphor-Platin. — a. Durch Zusammenschmelzen des Platins mit Phosphorglas und Kohlenpulver, oder indem er Phosphorstücke auf glühendes Platin warf, erhielt PELLETIER aus 100 Platin 128 Phosphor-

platin, welches weifs, sehr spröde und sehr leichtflüssig war, am Stahle Funken gab, in Würfeln krystallisirte, und, an der Luft erhitzt, den Phosphor durch Verbrennen verlor.

b. Phosphor, mit schwammigem Platin in einer luftleeren Glasröhre erhitzt, vereinigte sich weit unter der Glühhitze unter lebhaftem Erglühen und mit Flamme zu einer bleigrauen, porosen, unvollkommen geschmolzenen, zum Theil in kleinen Würfeln krystallisirten Masse, die Elektricität nicht leitend. Sie enthielt 82,5 Platin auf 17,5 Phosphor; sie verwandelte sich, in Chlorgas erhitzt, in Dreifach-Chlorphosphor und in Chlorplatin; mit chlorsaurem Kali erhitzt, wurde sie zum Theil unter Erglühen zersetzt. E. Davy.

c. Beim Erhitzen von 3 Th. Platinsalmiak mit 2 Phosphor in einer mit Quecksilber gesperrten Retorte bis zum matten Rothglühen, bildete sich eine eisenschwarze, kaum metallglänzende, theils pulvrige, theils lose zusammenhängende Masse, von 5,28 spec. Gewicht, die Elektricität nicht [728] leitend. Sie enthielt 70 Platin auf 30 Phosphor, war luftbeständig, wurde selbst von siedenden Mineralsäuren wenig angegriffen, zersetzte sich im Chlorgas, wie b, verpuffte mit chlorsaurem Kali unter dem Hammer, und zerfrafs in der Weifsglühhitze das Platin. E. Davy.

⌈d. Fein vertheiltes Platin in Phosphordampf bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, verbrennt unter lebhafter Lichtentwicklung zu Einfach-Phosphorplatin. — Grau, metallischglänzend, spec. Gew. = 8,77. Wird von Salzsäure nicht, von Königswasser mit Leichtigkeit gelöst. Schrötter (*Wiener acad. Ber.* 1849, 303).

		Berechnung.	Schrötter.
Pt	99	75,57	75,37
P	32	24,43	24,63
PtP	131	100,00	100,00

L.⌉

Platin und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelplatin.* — 1. Man erhitzt Platinschwamm, mit gleichviel Schwefel gemengt, in einer luftleeren Glasröhre fast bis zum Rothglühen. E. Davy. — 2. Man glüht Platinsalmiak mit doppelt soviel Schwefel in einem verschlossenen Tiegel. Vauquelin. — 3. Man erhitzt dasselbe Salz mit gleichviel Schwefel und geglühtem kohlensauren Natron, und entzieht nachher das Schwefelnatrium durch Wasser. Vauquelin. — 4. Man glüht das oxydirte Schwefelplatin (III, 726, b) im Platintiegel, bis es sich unter starkem Zischen entzündet, lässt dann den gut zugedeckten Tiegel erkalten, kocht den Rückstand mit Salpetersalzsäure, um das etwa noch vorhandene Zweifach-Schwefelplatin zu entfernen, wäscht und trocknet im Vacuum. Böttger (*J. pr. Chem.* 3, 274). — 5. Man zersetzt Einfach-Chlorplatin durch ein Hydrothionalkali. Berzelius. — Nach (1) blaugraues, mattes Pulver von 6,2 spec. Gew., beim Reiben auf Papier Metallglanz annehmend, nicht die Elektricität leitend, E. Davy; nach (2) glänzendes, schwarzes Pulver; nach (3) feine, schwarze, glänzende Nadeln, Vauquelin; nach (4) blauschwarz, sandig anzufühlen, zwischen den Zähnen knirschend, von 8,847 spec. Gew., Böttger. Zeigt, in verschlossenen Gefäfsen geglüht, eine Art von Fluss. Vauquelin.

			Böttger.	E. Davy.	Vauquelin.	
			(4)	(1)	(2)	(3)
Pt	99	86,09	85,51	84	84,5	83,5
S	16	13,91	14,49	16	15,5	16,5
PtS	115	100,00	100,00	100	100,0	100,0

Lässt beim Glühen an der Luft metallisches Platin. Wird durch Glühen mit Zinkfeile oder chlorsaurem Kali zersetzt. E. Davy. — Wird durch schmelzenden Salpeter zersetzt. Kommt in einem Strom Wasserstoffgas schon bei 19° ins Glühen, und wird unter Hydrothion-Bildung zu schwammigem Platin reducirt. Böttger. — Unveränderlich in Luft und Wasser, von Mineralsäuren kaum in der Siedhitze angreifbar. E. Davy. Wird selbst durch kochende Salpetersalzsäure oder Kalilauge nicht zersetzt. Wirkt auf Weingeist an der Luft dem Platinmohr ähnlich, aber viel schwächer. Böttger.

B. *Zweifach-Schwefelplatin.* — 1. Man erhitzt 3 Th. Platinsalmiak, mit 2 Schwefel gemengt, in einer mit Quecksilber gesperrten Glasretorte über der Weingeistflamme bis zum dunkeln Glühen, und unterbricht das Erhitzen bald nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat. E. Davy. Böttger vermuthet, wegen zu kurzen Erhitzens sei freier Schwefel beigemengt [729] geblieben. — 2. Man fällt Platinoxydsalze durch Hydrothion oder Hydrothion-Alkali. Entweder leitet man Hydrothiongas durch wässriges Zweifach-Chlorplatinnatrium, oder tröpfelt wässriges Zweifach-Chlorplatin in ein Hydrothionalkali (denn Hydrothion gibt mit wässrigem Zweifach-Chlorplatin einen Chlorplatin-haltenden, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag). Man wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und trocknet ihn im Vacuum. Berzelius. — 3. Man mischt die Lösung von 1 Th. trocknem Zweifach-Chlorplatin in 4 Th. absolutem Weingeist mit 5 Th. Schwefelkohlenstoff in einer weitmündigen, zu $^2/_3$ mit dem Gemische gefüllten, starken Flasche, stellt sie nach gutem Verschliefsen und Schütteln an einen schattigen Ort von mittlerer Temperatur, und schüttelt sie nach 24 Stunden, wo das Gemisch sich schwarzbraun gefärbt hat, nochmals. Nach 8 Tagen ist es zu einer schwarzen Gallerte von ätherischem Geruch erstarrt. Man wäscht diese 2mal mit 80procentigem Weingeist, um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen, reibt sie schnell zu Brei und kocht diesen in einer Abdampfschale unter beständigem Umrühren mit viel Wasser, wobei sich ein mit blauer Flamme entzündliches Gas entwickelt, wäscht die Masse auf dem Filter so lange mit Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr Silberlösung trübt, befreit das Filter mit seinem Inhalte durch Drücken zwischen Fliefspapier schnell vom meisten Wasser, und trocknet schnell im Vacuum über Vitriolöl unter 125°. Böttger (*J. pr. Chem.* 3, 267).

Nach (1) dunkelstahlgraues, oft zusammenhängendes Pulver; gibt auf Papier einen dunkeln, metallglänzenden Strich, wie Schwefelspiefsglanz; sanft anzufühlen; spec. Gewicht ungefähr 3,5; leitet nicht die Elektricität; unschmelzbar. E. Davy. — Nach (2) dunkelbraun, nach dem Trocknen schwarz, Berzelius; schwarz und glänzend, Fellenberg (*Pogg.* 50, 70). — Nach (3) schwarzgraues Pulver mit glänzenden Puncten, sandig anzufühlen, zwischen den Zähnen knirschend, von 7,224 spec. Gew. und die Elektricität gut leitend. Böttger.

			E. DAVY.	VAUQUELIN.	FELLENBERG.		BÖTTGER.
			(1)	(2)	(1)	(2)	(3)
Pt	99	75,57	72	77	75,31	74,63	75,11
2S	32	24,43	28	23	24,69	25,37	24,89
PtS^2	131	100,00	100	100	100,00	100,00	100,00

Das nach (1) erhaltene lässt, an der Luft geglüht, metallisches Platin. E. DAVY. (2) verliert bei anfangender Glühhitze 1 At. Schwefel, und lässt Einfach-Schwefelplatin. BERZELIUS. Die Zersetzung beginnt schon bei 225 bis 250°. BÖTTGER. — Nach (1) bereitetes zersetzt sich beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali, beim Erhitzen mit Zink oder beim Schmelzen mit Kalihydrat. E. DAVY. Auch (3) wird zersetzt durch Schmelzen mit Kalihydrat, chlorsaurem Kali oder Salpeter; doch ist zur völligen Zersetzung wiederholtes Glühen damit nöthig. BÖTTGER. — Chlorgas zersetzt (1 u. 2) erst bei anfangendem Glühen, und zwar in Chlorschwefel und metallisches [730] Platin. FELLENBERG. — Kalium zersetzt (3) bei gewöhnlicher Temperatur, beim Zusammenkneten, unter heftiger Feuerentwicklung; Natrium wirkt erst beim Erwärmen ein. BÖTTGER. — Von den Säuren greift nur erhitzte Salpetersalzsäure (1) ein wenig an. E. DAVY. Rauchende Salpetersäure und vorzüglich kochende Salpetersalzsäure zersetzt und löst (3) langsam, aber vollständig. BÖTTGER. — Das nach (2) bereitete, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, erzeugt Schwefelsäure, die das Filterpapier beim nachherigen Trocknen verkohlt. BERZELIUS. Aehnlich verhält sich (3). BÖTTGER. s. unten. — (2) löst sich in wässrigen Hydrothionalkalien völlig, in ätzenden unter Abscheidung von Platin und Bildung unterschwefligsauren Alkali's. BERZELIUS.

Keine zersetzende Wirkung auf (1) äufsern: Luft bei gewöhnlicher Temperatur, Wasser, und die einfachen Säuren. E. DAVY. Auf (3) wirken nicht zersetzend: Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur; kochende concentrirte Salz- oder Schwefel-Säure, so wie Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.; kochendes wässriges Ammoniak, Kali, kohlensaures Natron und Hydrothionammoniak. BÖTTGER.

Erhitzt man 1 Th. Platinerz mit 2 Th. kohlensaurem Natron und 3 Schwefel bis zum anfangenden Weifsglühen, und zieht mit Wasser aus, so bleibt Schwefelplatin in langen morgenrothen Nadeln. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 55, 215). Eine Analyse ist nicht gegeben.

Leitet man Hydrothiongas durch das nach (2) gefällte Schwefelplatin, so färbt sich dieses durch Aufnahme von Hydrothion hellbraun, verliert es jedoch wieder an der Luft, womit es wieder schwarz wird. BERZELIUS.

Oxydirtes Schwefelplatin. — a. Setzt man das nach (2) durch Hydrothion erhaltene, noch feuchte Zweifach-Schwefelplatin der Luft aus, so erzeugt sich in ihm viel Schwefelsäure. BERZELIUS. [Das Platin scheint hier auf ähnliche Weise den Sauerstoff der Luft zu dem Schwefel überzuführen, wie zum Wasserstoff u. s. w.] — Diese Masse [in welcher viel freies Platin anzunehmen ist] zeigt ähnliche Wirkungen, wie anderer Platinmohr. DÖBEREINER (*Schw.* 38, 321). vgl. (III, 715—716). — b. Trocknet man das nach (3) dargestellte Zweifach-Schwefelplatin statt im Vacuum in einer Schale bei 50 bis 62° unter Umrühren an der Luft, bis es sich in einen feinen Staub verwandelt hat, und dann in einer kleinen Retorte bei 100°, so erhält man ein sammetschwarzes Pulver, mit wenigen hellen Puncten, von ungefähr 6,286 spec. Gew., 60,22 Proc. Platin haltend, von sehr saurem Geschmack, an Wasser viel Schwefelsäure abtretend. Es entzündet sich im offenen Tiegel bei 250° mit Zischen und dunkel violetter Flamme, und glüht dann fort, unter Bildung schwefliger Säure. Lässt man in der Luft über 25° einen

Strom von Wasserstoffgas darauf wirken, so wird es warm, oft unter Knistern glühend, entwickelt Hydrothion und lässt schwammiges Platin. Böttger.

C. *Schwefligsaures Platinoxydul?* — Das nach (2) dargestellte violette Platinoxydul (III, 719–720) löst sich leicht und reichlich in wässriger schwefliger Säure. Die farblose Lösung, welche, wenn sie bei abgehaltener Luft bereitet wurde, weder Schwefelsäure, noch Unterschwefelsäure hält, lässt beim Verdunsten ein farbloses, gummiartiges, Lackmus röthendes Salz. Dieses zerfällt beim Glühen in Vitriolöl und metallisches Platin. Es wird weder durch Salz- noch durch Schwefel-Säure zersetzt. Es löst sich leicht in Wasser und [731] Weingeist. Seine wässrige Lösung wird durch salzsaures Zinnoxydul dunkelbraunroth gefärbt, unter Freiwerden von viel schwefliger Säure. Aus wässrigem Chlorgold fällt sie Gold unter Bildung von Zweifach-Chlorplatin und Schwefelsäure. — Das Salz bildet mit mehreren schwefligsauren Salzen farblose, luftbeständige, schwieriger lösliche Doppelsalze. Döbereiner (*J. pr. Chem.* 15, 315). — Döbereiner erklärt das Salz nach der quantitativen Bestimmung der bei der Zersetzung durch Chlorgold erhaltenen Producte für $PtO^2,2SO^2$. — Sollte es nicht PtO,SO^2 sein? Hierfür spricht die Farblosigkeit des Salzes und der Umstand, dass Platinoxyd durch schweflige Säure zu Oxydul reducirt wird, so wie, dass das von Döbereiner angewandte violette Präparat nach seiner frühern Annahme (*Pogg.* 28, 183) nicht Oxyd, sondern Oxydul ist, was auch seiner Bereitungsweise entspricht. — Platinoxydul [nach (1) bereitet?], in Wasser vertheilt, durch welches schwefligsaures Gas geleitet wird, löst sich langsam auf; aus der grünbraunen Lösung fällt kohlensaures Natron schwefligsaures Platinoxydulnatron. Litton u. Schnedermann (*Ann. Pharm.* 42, 319).

D. *Schwefelsaures Platinoxydul.* — 1. Das aus seiner Auflösung in Kali durch Schwefelsäure gefällte und gewaschene Platinoxydulhydrat löst sich nach dem Abgiefsen der salzigen Flüssigkeit in verdünnter Schwefelsäure mit sehr dunkelbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser mehr roth, und, so wie sich das Oxydul mehr oxydirt, allmälig heller wird. Berzelius. — 2. Durch längeres Erhitzen des Einfach-Chlorplatins mit viel Vitriolöl, bis die Flüssigkeit nicht mehr Silberauflösung trübt, und Abdampfen erhält man eine schwarze, nicht krystallisirte Masse, welche an der Luft zerfliefst, und mit wenig Wasser eine schwarze, mit mehr Wasser eine gelbgrüne Auflösung liefert. Diese verdunkelt sich anfangs durch Kali oder Natron, entfärbt sich aber nach einigen Tagen unter Absatz schwarzen Platinoxydulhydrats. Vauquelin. — Die dunkelbraune Lösung des schwefelsauren Platinoxyduls setzt bei einer gewissen Concentration metallisches Platin ab. Litton u. Schnedermann.

E. *Schwefelsaures Platinoxyd.* — Bringt man Platinblättchen in die Retorte, aus welcher Vitriolöl rectificirt wird, so erhalten sie ein krystallisches Ansehen, und färben den Rückstand in der Retorte durch gebildetes schwefelsaures Platinoxyd braungelb. Fischer (*Kastn. Arch.* 14, 149). [Hielt das Vitriolöl Salpetersäure?] — 1. Man löst Platinoxydhydrat in Schwefelsäure auf. — 2. Man dampft die Lösung von Zweifach-Chlorplatin in wenig Wasser mit hinreichender Schwefelsäure zur Trockne ab. Berzelius. — 3. Man dampft über durch Hydrothion gefälltem Schwefelplatin rauchende Salpetersäure ein Paar Mal zur Trockne ab. E. Davy. — Schwarze,

glänzende, porose, der Zuckerkohle ähnliche Masse; schmeckt sauer, metallisch und etwas scharf; röthet schwach Lackmus. E. Davy.

[732]

			Berzelius.	E. Davy.
PtO^2	115	58,97	58,777	73,7
$2SO^3$	80	41,03	41,223	26,3
$PtO^2,2SO^3$	195	100,00	100,000	100,0

Lässt in der Glühhitze metallisches Platin unter Entwicklung von Sauerstoffgas, schwefliger Säure und rauchendem Vitriolöl. E. Davy. — An der Luft schnell zerfliefsend, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe, auch in wässriger Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure und in Weingeist und Aether löslich. E. Davy. — Kali fällt aus der wässrigen Lösung ein basisches Doppelsalz. Berzelius. Alkalien geben keinen Niederschlag von Platinoxyd. Liebig (*Ann. Pharm.* 23, 37.)

F. *Schwefelkohlenstoff-Zweifach-Schwefelplatin.* — $PtS^2,2CS^2$. — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium erzeugt mit Platinoxydsalzen einen schwarzbraunen, im Ueberschusse des Calciumsalzes mit braungelber Farbe löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist, und bei der Destillation Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel liefert und Einfach-Schwefelplatin lässt. Berzelius.

Platin und Selen.

Selen-Platin. — Das Selen vereinigt sich beim Erhitzen leicht und unter lebhafter Feuerentwicklung mit dem schwammigen Platin zu einem grauen, nicht schmelzbaren Pulver, welches vor dem Löthrohre alles Selen in oxydirter Gestalt verliert. Berzelius.

Platin und Iod.

A. *Einfach-Iodplatin.* — Man erwärmt, durch Erhitzen des Zweifach-Chlorplatins erzeugtes, und mit Weingeist ausgewaschenes Einfach-Chlorplatin mit wässrigem Iodkalium $^1/_4$ Stunde lang und wäscht und trocknet das gebildete schwarze Pulver. In der Kälte erfolgt keine Einwirkung. — Zartes schwarzes Pulver, sich wie Kienrufs an die Finger hängend, geruchlos, geschmacklos, luftbeständig. Lassaigne.

			Lassaigne, im Mittel.
Pt	99	44	43,95
J	126	56	56,05
PtJ	225	100	100,00

Verliert ungefähr beim Siedpuncte des Quecksilbers sein Iod, während Platinschwamm bleibt. Wird durch Kali- oder Natron-Lauge in Platinoxydul verwandelt, von welchem sich ein Theil als schwarzes Pulver abscheidet, während der andere im Alkali und Iodkalium oder Iodnatrium gelöst bleibt. Liefert bei der Digestion mit Ammoniak ein dunkelgelbgrünes Pulver, aus Platinoxydul, Iodplatin und Ammoniak bestehend, und beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, Iod und Hydriodammoniak entwickelnd. Tritt an kaltes wässriges Hydriod [733] von 1,038 spec. Gew. allmälig Zweifach-Iodplatin ab, während Platin un-

gelöst bleibt. Verhält sich ähnlich gegen heifses wässriges Iodkalium, welches etwas Zweifach-Iodplatin mit gelber Färbung aufnimmt, aber das meiste Einfach-Iodplatin unzersetzt lässt. — Concentrirte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, so wie Wasser und Weingeist sind ohne Wirkung. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 708; auch *Ann. Chim. Phys.* 51, 113).

B. *Anderthalb-Iodplatin?* — Man fällt überschüssiges verdünntes salzsaures Platinoxyd durch Iodkalium, befreit den Niederschlag vom beigemengten Chlorplatinkalium durch Waschen mit viel heifsem Wasser, und trocknet. — Schwarz. — Entwickelt bei 121° viel Iod, und noch unter der Glühhitze alles. Löst sich in Salpetersalzsäure unter Freiwerden des Iods. Tritt an kochendes Wasser wenig Iod ab. Färbt sich unter Ammoniak erst grünlich, dann braun, dann roth; die darüber stehende Flüssigkeit gibt beim Abdampfen kleine Krystalle. Löst sich in Kalilauge zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Neutralisiren mit Salpetersäure blassroth, und beim Uebersättigen damit entfärbt wird. Löst sich leicht mit weinrother Farbe in wässrigem Iodkalium, so wie in Hydriod. Kalte Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure, so wie Wasser, Weingeist und Aether sind ohne Wirkung. KANE (*Phil. Mag. J.* 2, 197). — [Vielleicht nur ein Gemenge von Einfach- und Zweifach-Iodplatin, aus letzterem durch das anhaltende Auswaschen mit kochendem Wasser gebildet.]

			KANE.
2Pt	198	34,38	35
3J	378	65,62	65
Pt^2J^3	576	100,00	100

C. *Zweifach-Iodplatin.* — Platinschwamm, mit trocknem Iod erhitzt, verbindet sich unvollkommen; beim Erhitzen mit Iod und Wasser, oder mit Hydriod und Salpetersäure, wird er nicht verändert. — Die wässrigen Lösungen von Zweifach-Chlorplatin und Iodkalium geben in der Kälte ein tief rothes, klares Gemisch, welches sich beim Erwärmen bräunt und trübt, und das Zweifach-Iodplatin, je nach der Concentration des Gemisches, in Flocken oder als Krystallpulver absetzt, welches mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet wird. Hält die Platinlösung freie Salzsäure, so entwickelt sich beim Erwärmen des Gemisches Ioddampf. — Schwarzes Pulver, bald dem Kohlenpulver ähnlich, bald krystallisch, wie Braunsteinpulver; geruchlos und geschmacklos. LASSAIGNE.

			LASSAIGNE.
Pt	99	28,21	28,09
2J	252	71,79	71,91
PtJ^2	351	100,00	100,00

Fängt über 131° an, Ioddampf zu entwickeln, und lässt endlich Platin. Treibt man durch behutsames Erhitzen blofs einen Theil des Iods aus, so bleibt nicht Einfach-Iodplatin, sondern ein Gemenge von Platin und Zweifach-Iodplatin. — Löst sich in wässrigem Chlor allmälig zu salzsaurem Platinoxyd, während das Iod frei wird, oder, bei mehr Chlor, Chloriod bildet. Wird durch kaltes Vitriolöl nicht zersetzt, entwickelt beim Erhitzen damit Iod, wie beim Erhitzen für sich. Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt; verändert sich nicht in wässrigem Iod. — Verbindet sich mit basischeren Iodmetallen zu krystallisirbaren Iodsalzen. — Löst [734] sich in Weingeist mit gelbgrüner Farbe und unter einiger Zersetzung. s. *Weingeist.* LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 5, 334; 8, 712).

D. *Hydriod-Zweifach-Iodplatin.* — Kaltes verdünntes Hydriod, mit Zweifach-Iodplatin 24 Stunden zusammengestellt, bildet eine schön

rothe Lösung, welche beim Verdunsten im Vacuum oder in einer lufthaltigen Glocke über Kalk Krystalle liefert. — Diese sind rothschwarze, metallglänzende Nadeln, federförmig vereinigt; geruchlos, von etwas schrumpfendem, nicht sauren Geschmack. — Sie entwickeln im trocknen Vacuum langsam etwas Hydriod; bei 100° mehr, aber nicht alles, und geben dann, noch stärker erhitzt, hydriodige Säure und Iod, während Platin bleibt. Sie werden an der Luft wenig feucht, und lösen sich sehr leicht in Wasser. Die dunkel weinrothe Lösung, mit viel Wasser verdünnt, setzt allmälig das Zweifach-Iodplatin ab, schneller im Sonnenlichte; Chlor fällt aus ihr Iod und Iodplatin; Alkalien bilden mit der Lösung sogleich Iodsalze. LASSAIGNE.

	Krystallisirt.		LASSAIGNE.
PtJ^2	351	73,43	73,45
HJ	127	26,57	26,55
PtJ^2,HJ	478	100,00	100,00

E. *Iodsaures Platinoxyd.* — Iodsäure gibt mit salzsaurem Platinoxyd einen gelben, etwas in Wasser löslichen Niederschlag. PLEISCHL.

Platin und Brom.

A. *Zweifach-Bromplatin.* — Kaltes Brom wirkt nicht auf Platin, BALARD; auch nicht Bromdampf, über glühenden Platindraht geleitet, LIEBIG. — Man löst Platin in einem Gemisch von Hydrobrom und Salpetersäure, und dampft die Lösung (bei 70°, BONSDORFF) zur Trockne ab. BALARD. — Braune Krystallmasse, in wässriger Lösung Lackmus röthend. BONSDORFF. — Zerfällt beim Glühen in seine Bestandtheile. BALARD. — Zerfliefslich, RAMMELSBERG; löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe. Bildet mit basischeren Brommetallen, welche seine lackmusröthende Wirkung aufheben, tief rothgefärbte Bromsalze *(Bromoplatinate).* BONSDORFF (*Pogg.* 19, 343).

B *Bromsaures Platinoxyd.* — Fällt man wässriges schwefelsaures Platinoxyd durch bromsauren Baryt, so erhält man ein gelbes Filtrat, welches beim Verdunsten im Wasserbade bald Sauerstoffgas und Bromdampf entwickelt, und endlich zu braunem, krystallischen Zweifach-Bromplatin erstarrt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 86).

Platin und Chlor.

A. *Einfach-Chlorplatin.* — 1. Man erhitzt das gepulverte Zweifach-Chlorplatin in einer im Sandbade befindlichen Porcellanschale unter öfterem Umrühren bis zur Schmelzhitze des [735] Zinns. BERZELIUS. VAUQUELIN entzieht das etwa unzersetzt gebliebene Zweifach-Chlorplatin durch Wasser. — 2. Erhitzt man so gelinde, dass ein gröfserer Theil des Zweifach-Chlorplatins unzersetzt bleibt, so löst sich der Rückstand völlig in Wasser zu einer dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit, weil das Einfach-Chlorplatin durch Vermittlung des Zweifach-Chlorplatins in Wasser löslich gemacht wird. Ersteres fällt beim Abdampfen der Lösung einem um so gröfseren Theile nach als braunes Pulver nieder, je mehr man die Flüssigkeit concentrirt, und wenn man zur Trockne abdampft, und mit kaltem Wasser

auszieht, so bleibt fast alles braune Pulver ungelöst. Dieses hat, seiner verschiedenen Farbe ungeachtet, mit dem grüngrauen Einfach-Chlorplatin einerlei Zusammensetzung, zeigt sich aber viel leichter in Salzsäure löslich. Dieses braune Pulver löst sich, nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, welche das Zweifach-Chlorplatin hält, nicht mehr in Wasser; aber in der Flüssigkeit löst es sich wieder beim Erwärmen und Wasserzusatz. MAGNUS (*Pogg.* 14, 239). — (1) grüngraues Pulver, welches sich, gleich einem fetten Körper, kaum mit Wasser benetzen lässt. BERZELIUS. (2) braunes Pulver. MAGNUS.

			BERZELIUS. (1)	MAGNUS. (1)	MAGNUS. (2)	VAUQUELIN. (1)
Pt	99	73,66	73,3	73,62	74,05	72,5
Cl	35,4	26,34	26,7	26,38	25,95	27,5
PtCl	134,4	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0

Zersetzt sich in der Hitze in Chlorgas und Platin. Gibt mit wässrigem Kali Platinoxydulhydrat und Chlorkalium; verwandelt sich durch kochende Salpetersalzsäure und bei Zutritt der Luft auch durch Salzsäure in wässriges Zweifach-Chlorplatin. Unveränderlich in Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. BERZELIUS.

B. *Salzsaures Einfach-Chlorplatin* oder *saures salzsaures Platinoxydul.* — Durch Auflösen des Einfach-Chlorplatins in kochender concentrirter Salzsäure bei abgehaltener Luft. BERZELIUS, VAUQUELIN. Das braune Einfach-Chlorplatin löst sich viel leichter, als das graue. MAGNUS. Die purpurrothe Lösung lässt beim Abdampfen braunes, in Wasser unlösliches Einfach-Chlorplatin; Natron fällt aus ihr schwarzes Oxydulhydrat. VAUQUELIN.

C. *Zweifach-Chlorplatin.* — Wasserfreies tropfbares Chlor wirkt auf Platindraht nicht ein. KEMP. Wässriges Chlor löst das Platin langsam. — 1. Man löst Platin in concentrirter Salpetersalzsäure und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab. Zur Auflösung des Platins ist die Gegenwart von salpetriger Säure erforderlich: Platinschwamm wird selbst bei 125° nicht angegriffen durch ein Gemisch von reiner Salpetersäure (d. h. solcher, die frei von salpetriger ist) und chlorsaurem Kali. Auch nicht durch ein hinreichend verdünntes kaltes Gemisch von reiner Salpetersäure und Salzsäure, aber bei Zusatz von salpetrigsaurem Kali entsteht sehr langsam Chlorplatinkalium. [736] MILLON (*Compt. rend.* 14, 906). — 2. Man leitet durch in warmem Wasser vertheilten Platinsalmiak so lange Chlorgas, bis alles Ammoniak zerstört ist, und dampft wieder ab. VAUQUELIN. Hierbei kann sich der gefährliche Chlorstickstoff bilden.

Dunkelrothbraune Masse; röthet, in Wasser gelöst, Lackmus, schmeckt sehr schrumpfend und färbt die Haut braunschwarz.

			BERZELIUS.	VAUQUELIN.
Pt	99	58,30	58,01	47
2 Cl	70,8	41,70	41,99	53
$PtCl^2$	169,8	100,00	100,00	100

Die Angabe von BERZELIUS ist aus Dessen Analyse des Chlorplatinkaliums berechnet. — VAUQUELIN vermuthet, dass sein Chlorplatin nicht völlig von Säure und Wasser befreit war.

Entwickelt in der Hitze Chlor, wobei es anfangs zu Einfach-Chlorplatin, dann zu Platin wird. BERZELIUS. Das Platin verliert das Chlor viel

schwieriger, als das Gold; erhitzt man daher ein Gemisch beider Chlormetalle behutsam, so lässt sich durch Wasser das unzersetzte Zweifach-Chlorplatin ausziehen, während das Gold zurückbleibt. Gm. — Schwefligsaures Gas, durch die wässrige Lösung geleitet, so wie schwefligsaures Alkali, entfärbt sie durch Ueberführung des Zweifach-Chlorplatins in Einfach-Chlorplatin. Die Lösung, durch welche 8 Stunden lang schwefligsaures Gas geleitet wurde, ist dunkelbraun, und gibt mit Ammoniak den grünen, von Magnus entdeckten Niederschlag (NH^3,PtCl); aber beim Kochen oder längeren Stehen entfärbt sie sich, und wird dann nicht mehr durch Ammoniak gefällt. Liebig (*Ann. Pharm.* 23, 23). Die durch schwefligsaures Ammoniak oder Kali entfärbte Lösung wird nicht durch Ammoniaksalze oder durch Kochen mit Kali gefällt. An der Luft färbt sie sich wieder gelb. Liebig (*Pogg.* 17, 108). Durch Erwärmen der mit schwefliger Säure gesättigten Platinlösung wird die Entfärbung beschleunigt; wie die freie schweflige Säure wirken ihre Verbindungen mit Ammoniak oder Kali; aber ein Ueberschuss derselben veranlasst einen weifsen körnigen Niederschlag. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). — Die Lösung des Zweifach-Chlorplatins in Weingeist verliert allmälig die Eigenschaft, Kalisalze zu fällen, durch Bildung des entzündlichen Platinchlorids von Zeise. Die ätherische Lösung wird nach Gehlen (*A. Gehl.* 3, 571) im Lichte unter Absatz von Platin blassgelb. — Die wässrige Lösung wird im Dunkeln weder durch überschüssiges kohlensaures Natron, noch durch Kalk gefällt; setzt aber im Lichte Verbindungen des Platinoxyds mit Natron oder Kalk ab. s. u. Wegen der übrigen Reactionen vergl. die der *Platinoxydsalze* (III, 721).

Gewässertes Zweifach-Chlorplatin. — Die abgedampfte wässrige Lösung erstarrt beim Abkühlen in, vom Mittelpunct des Gefäfses ausstrahlenden, braunrothen Nadeln, 36,91 Proc. Platin haltend, also = $PtCl^2$,10Aq. Mather (*Sill. amer. J.* 27, 262).

Wässriges Chlorplatin oder *salzsaures Platinoxyd.* — Die gewöhnliche Platinlösung. Das Zweifach-Chlorplatin löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Die Lösung ist in reinem Zustande bräunlichgelb. Die mehr braune Farbe, welche sie gewöhnlich besitzt, rührt von Iridium her; auch ertheilt beigemischtes Einfach-Chlorplatin eine dunkelbraune Farbe; z. B. wenn man die [737] Platinlösung nach dem Abdampfen bis zur anfangenden Chlorentwicklung erhitzt, und die Masse wieder in Wasser löst. Berzelius.

D. *Chlorplatin-Schwefelplatin?* — Aus der Lösung des Platins in Salpetersalzsäure fällt Hydrothion ein Gemisch von Schwefelplatin und Chlorplatin, welches beim Erhitzen stellenweise verpufft. Berzelius (*Lehrb.*).

E. *Chlorplatin-Iodplatin?* — Dampft man die salzsaure Platinlösung mit überschüssigem Hydriod zur Trockne ab, wobei Salzsäure entweicht, und erhitzt den Rückstand auf 149°, wobei das überschüssige Hydriod nebst etwas Chloriod verdunstet, so bleibt ein Gemisch von Zweifach-Chlorplatin und Zweifach-Iodplatin als schwarzes Pulver. Eine Analyse gab: 32,50 Proc. Platin, 59,61 Iod, 7,03 Chlor (Verlust 0,86). — Das Gemisch entwickelt zwischen 205 und 315° braungelbe Dämpfe von Chloriod und violette von Iod, und lässt schwammiges Platin. Es löst sich mit rother Farbe in wässrigem Kali, daraus durch Schwefelsäure unverändert fällbar. Es löst sich nicht in Wasser, und wenig in Weingeist, Mather (*Sill. amer. J.* 27, 257).

F. *Stickoxyd-Zweifach-Chlorplatin?* — Man dampft die Lösung des Platins in Salpetersalzsäure unter öfterem Zusatz von Salpetersalzsäure so weit ab, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zur Hälfte krystallisirt, sammelt die Krystalle auf dem Filter und presst sie zwischen Papier aus. — Pomeranzengelbe kleine Krystalle. — Sie verlieren bei 100° kein Wasser. Sie zerfliefsen schnell an der Luft; mit Wasser übergossen lösen sie sich als Zweifach-Chlorplatin unter lebkaftem, vom Stickoxydgas herrührenden Aufbrausen. Rogers u. Boyé (*Phil. Mag. J.* 17, 397; auch *J. pr. Chem.* 26, 150).

	Rogers u. Boyé.
Pt	41,26
Cl	43,89
NO^2	4,89
HO und Verlust	9,96
	100,00

Die Analyse lässt keine Berechnung zu.

Auch ich erhielt diese Verbindung bei mehrtägiger Digestion von Platinschwamm mit Salpetersalzsäure in einer mit Glas bedeckten Schale auf dem Wasserbade und nachherigem Erkälten. Unter der braunen Mutterlauge befanden sich neben ungelöstem Platinschwamm gelbe körnige Krystalle, welche beim Uebergiefsen mit Wasser in einem lufthaltigen Gefäfse rothe Dämpfe, und in einem mit Kohlensäure gefüllten farbloses Stickoxydgas entwickelten.

Platin und Fluor.

Zweifach-Fluorplatin und *flusssaures Platinoxyd.* — Man tröpfelt in die, keinen Ueberschuss von Säure haltende, wässrige Lösung des Zweifach-Chlorplatins so lange die des Fluorkaliums, als Zweifach-Chlorplatinkalium niederfällt, filtrirt, dampft ab, nimmt das Fluorplatin in Weingeist auf, wobei noch etwas Chlorplatinkalium zurückbleibt, und dampft die weingeistige Flüssigkeit, mit Wasser vermischt, wieder ab. Es bleibt bei schwachem Erhitzen eine nicht krystallische, gelbe, klare Masse, welche sich wieder völlig in Wasser löst; bei 60° dagegen wird die Masse dunkelbraun, und lässt beim Auflösen in Wasser ein braunes basisches Salz zurück. — Verbindet sich mit den Fluormetallen der Alkalien zu Fluorsalzen. Berzelius.

[738] Platin und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Platinoxydul.* — Das Platinoxydulhydrat löst sich in verdünnter Salpetersäure mit grünbrauner Farbe auf, welche beim Abdampfen bis zur Trockne fast schwarz erscheint; die Lösung enthält jedoch auch viel Oxyd, welches sich allmälig in um so gröfserer Menge erzeugt, je mehr die Säure vorherrscht. Berzelius.

B. *Salpetersaures Platinoxyd.* — 1. Man löst Platinoxydhydrat in Salpetersäure. — 2. Man zersetzt schwefelsaures Platinoxyd durch die genau entsprechende Menge von salpetersaurem Baryt, und filtrirt. — 3. Man fügt zu salzsaurem Platinoxyd so lange Salpeter, als sich Zweifach-Chlorplatinkalium absetzt. $3PtCl^2 + 2(KO,NO^5) = 2(KCl,PtCl^2) + PtO^2,2NO^5$; hiernach bleibt $\frac{1}{3}$ des Platins als salpetersaures Oxyd gelöst. Die abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit gibt beim Abdampfen eine honigdicke Masse, welche nach stärkerem Abdampfen sich in Wasser nur theilweise löst, unter Zurücklassung eines basischen Salzes. Berzelius.

C. *Platinoxydul-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,PtO,HO$. — In Folge der Entdeckung des Einfach-Chlorplatin-Ammoniaks (III, 741) durch Magnus entdeckte Gros Salze, in welchen als Basis angenommen werden kann: $2NH^3,PtClO$ (*Platinbasis von Gros*); und Reiset 2 andere Reihen von Salzen, deren eine $2NH^3,PtO$ als Basis hält (*Reisets erste Platinbasis*), die andere NH^3,PtO (*Reiset's zweite Platinbasis*). Es lassen sich für diese Basen noch andere Formeln geben, z. B. nach Berzelius für die Basis von Gros: $NH^2,PtCl + NH^4O$, und für die erste von Reiset: $NH^2,Pt + NH^4O$. vgl. (III, 749 ff.). — Man fällt die Lösung des schwefelsauren Salzes ($2NH^3,PtO,SO^3$) durch

eine angemessene Menge von Barytwasser, und dampft das Filtrat bei abgehaltener Luft und zuletzt im Vacuum über Vitriolöl ab, bis sie zu einer aus weifsen Nadeln bestehenden Masse erstarrt, die nach völligem Austrocknen undurchsichtig wird. — Die so getrocknete Krystallmasse hält 1 At. Wasser $= 2NH^3,PtO + HO$. Nach Berzelius $= NH^3,PtO + NH^4O$. Sie schmeckt sehr alkalisch und wirkt ätzend wie Kali, und ihre Lösung zieht gleich diesem aus der Luft begierig die Kohlensäure an, und zersetzt auch den Stärkezucker nach Art des Kali's. Reiset. Aus salpetersaurer Silberlösung fällt sie gleich dem Kali Silberoxyd. Peyrone. — Die Krystallmasse schmilzt bei 110°, verliert unter starkem Aufblähen 1 At. Ammoniak nebst 1 At. Wasser, und lässt NH^3,PtO. Reiset. — Sie zerfliefst an der Luft, und ihre wässrige Lösung entwickelt selbst beim Kochen kein Ammoniak. Reiset. Bildet mit 1 At. Sauerstoffsäure völlig neutrale Salze, aus welchen es durch stärkere Basen wieder als solches frei gemacht wird. Die Lösung dieser Salze setzt bei längerem Stehen metallisches Platin ab, ohne dass sich ein Ammoniaksalz bildet; also gibt es vielleicht auch ähnliche Salze, welche statt des Platinoxyduls Oxyd halten. Reiset. Wenig in Weingeist löslich. Peyrone.

[739] b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,PtO. — Bleibt beim Erhitzen der Verbindung a über 110° als eine grauliche Masse. — Dieselbe zersetzt sich, in einer Retorte auf 200° erhitzt, ruhig in Stickgas, Ammoniak, Wasser und Platin. Hierbei entsteht anfangs vielleicht Pt^3N, welches dann in Stickgas und Platin zerfällt: $3(NH^3,PtO) = Pt^3N + 3HO + 2NH^3$. Wird sie aber bei Luftzutritt an einem Puncte auf 200° erhitzt, so erglüht sie von hieraus unter Zischen. Das schwammige Platin veranlasst hier die Verbrennung des Wasserstoffs im Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft, wie es auf mit Luft gemengtes Wasserstoffgas wirkt. — Diese Basis ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, und liefert mit Säuren verpuffende, nicht in Wasser lösliche Salze. Reiset.

D. *Platinoxyd-Ammoniak.* — *Knallplatin.* — 1. Man zersetzt Platinsalmiak durch wässriges Kali. Der Niederschlag bedarf zum Detoniren einer höhern Temperatur und verpufft nicht so heftig, wie Knallgold und Knallsilber. Proust (*N. Gehl.* 1, 348). — Nach Döbereiner (*Gilb.* 72, 194) enthält der strohfarbene Niederschlag auf 3 At. Oxyd 1 At. Ammoniak, und er verpufft schwach beim schnellen, stark beim langsamen Erhitzen.

2. Man löst Platinsalmiak in sehr überschüssigem wässrigen Kali und schlägt aus dem Filtrate durch Neutralisiren mit Salzsäure das Knallplatin nieder. Es verpufft schwach bei raschem, stark bei langsamem Erhitzen. Fourcroy u. Vauquelin (*N. Gehl.* 1, 348).

3. Man fällt wässriges schwefelsaures Platinoxyd durch Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Kalilauge, wäscht und trocknet. — Braunes, luftbeständiges Pulver. — Hält 73,75 Proc. Platin, mit 8,75 Sauerstoff verbunden, 9,00 Ammoniak und 8,50 Wasser. Es verpufft nicht durch Reibung oder Stofs und nicht durch den elektrischen Funken, dagegen heftig beim Erhitzen bis zu 205°. Wird durch wässriges Chlor in salzsaures Ammoniak und salzsaures Platinoxyd verwandelt, gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure das (III, 721) beschriebene besondere Platinoxyd, löst sich in Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und ohne Gasentwicklung auf, und wird nicht merklich von Salzsäure angegriffen. E. Davy (*Schw.* 19, 91).

E. *Kohlensaures Platinoxydul-Ammoniak.* — In Wasser gelöstes $2NH^3,PtO$ geht an der Luft zuerst in $2NH^3,PtO,CO^2,HO$ über, dann in $2NH^3,PtO,2CO^2,HO$. REISET. Erstere Verbindung entsteht auch bei der Zersetzung von $2NH^3,PtCl$ durch wässriges einfach-kohlensaures Kali. PEYRONE.

F. *Zweifach-Schwefelplatin-Hydrothionammoniak* oder *Zweifach-Schwefelplatinammonium.* — Das durch Hydrothion gefällte Schwefelplatin löst sich mit rothbrauner Farbe in Hydrothion-Ammoniak auf, daraus durch Säuren mit derselben Farbe fällbar. BERZELIUS.

G. *Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak.* — $NH^4O,SO^2 + PtO,SO^2$. — Fällt weifs und krystallisch nieder, wenn man [740] die durch schwefligsaures Gas entfärbte Zweifach-Chlorplatin-Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit absolutem Weingeist mischt. Das durch Waschen mit Weingeist gereinigte Salz löst sich leicht in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit salpetersaurem Silberoxyd einen besondern, vom Chlorsilber verschiedenen Niederschlag gibt, und durch Kali nicht gefällt wird. Auch mit Hydrothion-Alkali gibt sie keinen Niederschlag; aber hierauf zugefügte Salzsäure bewirkt einen gelben, beim Erhitzen des Gemisches sich bräunenden, dann schwärzenden Niederschlag. LIEBIG. (*Pogg.* 17, 108 und *Ann. Pharm.* 23, 23); BÖCKMANN (*LIEBIG traité de Chim. org.* Paris 1840, 102).

Leitet man durch wässriges Zweifach-Chlorplatin so lange schwefligsaures Gas, bis sie mit Salmiak keinen Niederschlag mehr gibt, überlässt sie in einer verschlossenen Flasche einige Tage sich selbst, und fügt Ammoniak hinzu, so entstehen wenigstens 3 Verbindungen, aus schwefliger Säure, Platinoxydul und Ammoniak bestehend: a. Fast unlöslich in Wasser; wird durch Salzsäure unter Entwicklung schwefliger Säure in eine Chlorverbindung verwandelt, welche aus glänzenden citronen- oder pomeranzen-gelben Krystallen besteht. — b. Leichter löslich, beim Erkalten in wasserhellen Nadeln anschiefsend; verhält sich gegen Salzsäure wie a. — c. Sehr leicht löslich, beim Abdampfen nicht krystallisirend, sondern sich als weifses Pulver absetzend; liefert bei der Behandlung mit Salzsäure ein gelbes Pulver, dem gelben Körper $NH^3,PtCl$ (III, 739) ähnlich. PEYRONE.

H. *Schwefelsaures Platinoxydul-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,PtO,SO^3$. — *α. Gelbes.* — 1. Man zersetzt REISETS in Wasser gelöste Chlorverbindung ($2NH^3,PtCl,HO$) durch schwefelsaures Silberoxyd, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. REISET. — 2. Man zersetzt dieselbe Chlorverbindung durch mäfsig starke Schwefelsäure, wobei sich Salzsäure entwickelt. PEYRONE. — Krystallisirt leicht; ist neutral gegen Pflanzenfarben. REISET. Stets gelb gefärbte. durchsichtige Quadratoktaeder. PEYRONE.

β. Farbloses. — Man zersetzt die wasserhelle krystallische Chlorverbindung PEYRONE's, $2NH^3,PtCl$ (III, 737) durch mäfsig starke Schwefelsäure. Jeder Tropfen der Säure, in die Lösung der Chlorverbindung gebracht, fällt weifse perlglänzende Schuppen eines sauren Salzes, welche aber beim Lösen in warmem Wasser und Erkälten Krystalle des einfachsauren Salzes geben, während die überschüssige Schwefelsäure in Wasser bleibt. — Wasserhelle Quadratoktaeder, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. — Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, in 50 bis 60 Th. kochendem. Löst sich nicht in gewöhnlichem Weingeist. — Die Lösung des Salzes in verdünnter Schwefelsäure gibt beim Abdampfen Schuppen des sauren Salzes; aber bei weiterem Abdampfen bilden sich blutrothe Nadeln,

die schnell wieder in die Schuppen übergehen; bei noch weiterem Abdampfen bleibt eine schwarze Masse, bei deren Lösen in Wasser viel metallisches Platin zurückbleibt. PEYRONE.

[741]

Krystallisirt, bei 100° getrocknet.			PEYRONE.	
			α. Gelb.	β. Farblos.
2N	28	15,47		
6H	6	3,32	3,76	3,50
Pt	99	54,69	54,19	54,38
O	8	4,42		
SO^3	40	22,10	22,12	22,26
$2NH^3,PtO,SO^3$	181	100,00		

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3PtO,SO^3+HO. — Man kocht die Iodverbindung (NH^3,PtJ), da die Zersetzung sehr langsam erfolgt, längere Zeit mit wässrigem schwefelsauren Silberoxyd, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab, was schwierig erfolgt. — Das Salz röthet stark Lackmus. Es lässt sich von dem 1 At. Wasser nicht befreien. Durch Auflösen in Ammoniak geht es in das eben betrachtete gelbe Salz a, *α*. über. REISET.

I. *Schwefelsaures Platinoxyd - Ammoniak.* — *Basisches.* — Neutralisirt man schwefelsaures Platinoxyd mit Ammoniak und kocht einige Minuten, so fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit ein blassbraunes, geschmackloses, luftbeständiges Pulver nieder, welches in der Hitze schwach verpufft, durch kochende Kalilösung zersetzbar ist, und sich in erhitzter Salz- oder Schwefelsäure, aber nicht in Wasser, löst. E. DAVY.

K. *Einfach-Iodplatin-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3$,PtJ. — Man zersetzt das wässrige schwefelsaure Salz H, a, *α* ($2NH^3,PtO,SO^3$) durch Iodbaryum, und dampft das Filtrat ab. — Würfel. — Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen 1 At. Ammoniak, und lässt die folgende Verbindung fallen. REISET.

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,PtJ. — Beim Kochen der in Wasser gelösten Verbindung a niederfallend. — Gelbes Pulver, welches sich in Ammoniak wieder zu der Verbindung a auflöst. REISET.

L. *Zweifach - Iodplatin - Hydriodammoniak* oder *Zweifach-Iodplatinammonium.* — Die durch Digestion bei gelinder Wärme erhaltene Lösung des Zweifach - Iodplatins in Hydriodammoniak liefert beim Verdunsten kleine metallglänzende schwärzliche quadratische Tafeln, welche wasserfrei und luftbeständig sind. — Beim Erhitzen lassen sie unter Verflüchtigung von Stickstoff, Ammoniak, Iod und Hydriodammoniak 23 Proc. Platin. — Sie lösen sich wenig, mit rother Farbe in Wasser, nicht in Weingeist. LASSAIGNE. (*J. Chim. med.* 8, 715). — KANE (*Phil. Mag. J.* 2, 198) erhielt durch Versetzen der Auflösung von Zweifach-Iodplatin in wässrigem Hydriod mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der in wenigen Minuten braun, dann schön roth wurde, und fand darin 144 Th. (1 At.) Hydriodammoniak auf 1425 Th. (5 At.) Anderthalb-Iodplatin.

[742]

Krystallisirt.			LASSAIGNE.
NH^4J	144	17,02	17,01
2Pt	198	23,40	23,00
4J	504	59,58	59,99
$NH^4J,2PtJ^2$	846	100,00	100,00

M. *Einfach-Bromplatin-Ammoniak.* — $2NH^3,PtBr$. — Wird wie das Einfach-Iodplatin-Ammoniak durch Iodbarium bereitet, krystallisirt ebenfalls in Würfeln, aber seine wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Reiset.

N. *Einfach-Chlorplatin-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3PtCl$. — *Salzsaures Diplatosamin* = N^2H^5Pt,HCl. Gerhardt. — 1. Man übergiefst Einfach-Chlorplatin mit wässrigem Ammoniak und kocht es damit, unter öfterer Erneuerung desselben, bis sich die zuerst unter Wärmeentwicklung gebildete grüne Verbindung von Magnus gelöst hat, und dampft die Lösung zum Krystallisiren ab. Eben so kann man mit der reinen grünen Verbindung von Magnus verfahren. Reiset. — Man dampft die durch Kochen der Verbindung von Magnus mit Ammoniak erhaltene Lösung zur Trockne ab, löst in kaltem Wasser, dampft die gelbe Lösung gelinde ab, erkältet zum Krystallisiren und reinigt durch Umkrystallisiren. Kohlensaures Ammoniak eignet sich nicht; zwar löst es die Verbindung von Magnus eben so leicht, wie ätzendes, aber den Krystallen mengt sich ein schwierig abzuscheidendes Pulver bei, welches mit Säuren aufbraust. Peyrone. — 2. Man leitet schwefligsaures Gas durch wässriges Zweifach-Chlorplatin bis zu dessen völliger Entfärbung, fällt daraus durch kohlensaures Natron schwefligsaures Platinoxydulnatron, löst den Niederschlag in Salzsäure, und übersättigt diese Lösung von Chlornatrium und Einfach-Chlorplatin in der Kälte mit sehr viel Ammoniak. Das hierbei niederfallende Gemenge von $2NH^3,PtCl$ und NH^3PtCl wird in kochender Salzsäure gelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten NH^3PtCl ab, während $2NH^3,PtCl$ gelöst bleibt. Dieses schiefst beim Verdunsten an, jedoch mit Salmiak gemengt, daher es besser ist, es aus der Lösung durch Weingeist zu fällen, mit Weingeist zu waschen, in Wasser zu lösen, und hieraus durch Abdampfen und Erkälten anschiefsen zu lassen. Auch wenn die Krystalle ganz wasserhell erscheinen, können sie noch von dem gelben $NH^3,PtCl$ beigemengt enthalten; um sie hiervon zu reinigen, dampft man ihre Lösung in kaltem Wasser auf dem Wasserbade ab, bis sich Nadeln zu bilden anfangen, welche beim Erkalten bedeutend zunehmen, giefst die Mutterlauge ab, presst die Nadeln zwischen Fliefspapier aus und trocknet sie bei 100°. Peyrone.

Nach (1) schöne Nadeln. Reiset. Durchsichtige, strohgelbe, 4seitige Nadeln. Peyrone. — Nach (2) wasserhelle, leicht zerbrechliche, 4seitige Nadeln, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von reinem salzigen Geschmack. Peyrone. — [Löst sich in 33 Th. kochendem Wasser. Peyrone. W.]

Krystallisirt, bei 100° getrocknet.			Peyrone. (1)	Peyrone. (2)
2N	28	16,63		
6H	6	3,56	3,92	3,81
Pt	99	58,79	58,29	58,30
Cl	35,4	21,02	20,99	20,86
	168,4	100,00		

[743] Reiset (*Compt. rend.* 10, 870) gibt dieselbe Zusammensetzung an; aber später (*Compt. rend.* 18, 1103) nimmt er noch 1 At. Wasser darin an, = $2NH^3,PtCl + HO$.

Peyrone nimmt an, dass die von ihm nach (2) dargestellte Verbindung von der von Reiset nach (1) erhaltenen, der gleichen Zusammensetzung und der übrigens gleichen Eigenschaften ungeachtet, verschieden ist, weil (1) gelb ist und mit Sauerstoffsäuren gelbe Salze bildet (von welcher gelben Farbe Reiset

jedoch nichts erwähnt), während (2) farblos ist und farblose Salze liefert, und weil (1) etwas geringere Löslichkeit in Wasser und Weingeist zeigt.

Die nach (1) erhaltene krystallisirte Verbindung, in einer Röhre erhitzt, entwickelt bei ungefähr 250° 1 At. Ammoniak, und lässt das gelbe $NH^3,PtCl$; bei stärkerem Erhitzen gibt es dicke Nebel von Salmiak, zuletzt Salzsäure, während Platin bleibt. Reiset. Die Ammoniakentwicklung beginnt bei der Verbindung (2) bei 220°, ist bei 240° noch lebhafter. Unterbricht man die Erhitzung, wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so liefert dieses beim Erkalten gelbe durchscheinende Krystalle von $NH^3,PtCl$. Peyrone. — (1) entwickelt mit wässrigem Kali nur in der Siedhitze Ammoniak. Reiset. (2) zerfällt mit kohlensaurem Kali langsamer in der Kälte, augenblicklich bei 40 bis 50° in Chlorkalium und kohlensaures Platinoxydul-Ammoniak. Peyrone. $2NH^3,PtCl + KO,CO^2 = 2NH^3,PtO,CO^2 + KCl$. — Kaliumamalgam bildet mit den gepulverten Krystallen (2) Chlorkalium und ein schwarzes Pulver, welches Quecksilber, Platin und viel Ammoniak hält. $2NH^3,PtCl + Hg^xK = 2NH^3,PtHg^x + KCl$. Peyrone. — Die Krystalle (2), mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne abgedampft, lassen ein Gemenge von Salmiak und gelbem $NH^3,PtCl$. Peyrone. — Die Krystalle (1) lösen sich in gelinde erwärmter Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas zu einer Flüssigkeit, aus welcher das salpetersaure Salz von Gros ($2NH^3,PtClO,NO^5$) anschiefst. Reiset. Nach Peyrone dagegen zerfallen die Krystalle (2) bei der Behandlung mit Schwefel-, Salpeter- oder Klee-Säure unter Freiwerden sämmtlichen Chlors als Salzsäure in Salze, deren Basis aus $2NH^3,PtO$ besteht. z. B. $2NH^3,PtCl + HO,SO^3 = 2NH^3,PtO,SO^3 + HCl$. — Durch die Lösung geleitetes Chlorgas verwandelt die Krystalle (1) in die Chlorverbindung von Gros ($2NH^3,PtCl^2$). Reiset. Silbersalze zersetzen sich damit in Chlorsilber und in Salze, deren Basis $2NH^3,PtO$ ist. Reiset. — Die wässrige Lösung von (2) verwandelt sich in Berührung mit Einfach-Chlorplatin sogleich in die grüne Verbindung von Magnus. $2NH^3,PtCl + PtCl = 2(NH^3,PtCl)$. Peyrone. — Die Krystalle (1) lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak, und werden aus ihnen durch Weingeist gefällt. Reiset. Die Krystalle (2) lösen sich wenig in gewöhnlichem, nicht in absolutem Weingeist. Peyrone. — Die Lösung der Verbindung (1), mit einer ungenügenden Menge von wässrigem Zweifach-Chlorplatin gemischt, gibt einen reichlichen olivengrünen [744] Niederschlag $= 2(2NH^3,PtCl) + PtCl^2$. — Waltet dagegen die Zweifach-Chlorplatinlösung vor, so fällt ein blassrothes Krystallmehl nieder $= 2NH^3,PtCl + PtCl^2$. Reiset.

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — $NH^3,PtCl$. — *Salzsaures Platosamin* $= NH^2Pt,HCl$. Gerhardt. — *α. Gelbes.* — 1. Man verfährt wie bei der Bereitung (2) der vorhergehenden Verbindung a (III, 737); aus der Lösung des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlags in kochender Salzsäure scheidet sich beim Erkalten die Verbindung b zuerst als gelbes Pulver, hierauf in kleinen gelben Krystallen ab, während die Verbindung a gelöst bleibt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird durch 2maliges Auflösen in heifser Salzsäure gereinigt. Peyrone. — 2. Man verwandelt Zweifach-Chlorplatin durch Erhitzen bis auf etwa 250° in Einfach-Chlorplatin, löst dieses in Salz-

säure, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, und erhitzt das Gemisch unter Zusatz von noch viel kohlensaurem Ammoniak zum Kochen, wobei seine granatrothe Farbe allmälig in die strohgelbe übergeht, und es nach einiger Zeit eine schmutziggrüne Materie absetzt. Wenn man in diesem Augenblicke filtrirt, so lässt das Filtrat bei weiterem Erkalten den gelben Körper krystallisch fallen, von welchem man die übrige Flüssigkeit schnell abgiefst, weil er sich sonst wieder im kohlensauren Ammoniak der Flüssigkeit löst. Um den gelben Körper von 2 beigemengten schmutziggrünen Materien zu befreien, löst man ihn in kochendem Wasser, und filtrirt; die eine grüne Materie bleibt auf dem Filter, die andere bleibt in Wasser gelöst, aus welcher sich der rein gelbe Körper absetzt. PEYRONE. — 3. Man erhitzt die gepulverte Verbindung a ($2NH^3,PtCl$) in einer Schale auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren auf 220 bis 270°, so lange sie Ammoniak entwickelt, und entfernt sie vom Feuer, sobald sich Salmiaknebel zeigen. PEYRONE, REISET. — 4. Man dampft die Verbindung a mit einem grofsen Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne ab, und zieht mit Wasser den gebildeten Salmiak aus. PEYRONE. — 5. Die Lösung von NH^3,PtO,SO^3 oder von NH^3,PtO,NO^5 lässt bei Zusatz von Salzsäure oder einem gelösten Chloralkalimetall in einigen Augenblicken ein gelbes Krystallmehl fallen. REISET. — 6. Bei längerem Kochen mit der concentrirten Lösung des schwefel- oder salpeter-sauren Ammoniaks löst sich die grüne Verbindung von Magnus auf, und beim Erkalten scheidet sie sich, in gelbe Schuppen umgewandelt, ab. REISET. — [7. Wird in Menge erhalten, wenn man Kalilauge in kleinen Portionen zu einer mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirten Lösung von Einfach-Chlorplatin setzt, und die Flüssigkeit bei 13° erhält. PEYRONE. W.]

Gelbes Pulver (nach 2 dargestellt, mit einem Stich ins Pomeranzengelbe), oder kleine gelbe Krystalle. PEYRONE. — Schön gelbes Krystallmehl oder Krystallschuppen. REISET.

			PEYRONE.
N	14	9,25	9,00
3H	3	1,98	2,18
Pt	99	65,39	65,06
Cl	35,4	23,38	23,32
$NH^3,PtCl$	151,4	100,00	99,56

[745] Zersetzt sich bei ungefähr 270° unter Entwicklung von Salmiakdämpfen und Salzsäure, und lässt endlich metallisches Platin. $3(NH^3,PtCl) = 3Pt + 2(NH^4Cl) + HCl + N$. — Kaltes Vitriolöl wirkt auf den gelben Körper nicht ein; erhitztes entwickelt Salzsäure und schweflige Säure, und lässt einen gelbbraunen Körper, welcher durch kochendes Wasser zersetzt wird. — Salpetersäure verwandelt ihn ohne Abscheidung von Platin in folgende 2 Stoffe: (α) Kleine durchsichtige citronengelbe regelmäfsige Oktaeder, 51,37 Proc. Platin haltend, leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist löslich. — (β) Syrupartig, nicht krystallisirend, äufserst leicht in Wasser und Weingeist löslich; gibt mit Anderthalb-Chloreisen, Einfach-Chlorquecksilber und Zweifach-Chlorplatin krystallisirbare Verbindungen. — Der gelbe Körper wird durch Silbersalze unter Bildung von Chlorsilber zersetzt. — Er löst sich vollständig in kohlensaurem Ammoniak zu der Verbindung

$2NH^3,PtCl$, deren physische Eigenschaften aber von der Verbindung REISETS sehr abweichen. PEYRONE. Er löst sich in wässrigem Ammoniak, und liefert die krystallische Verbindung $2NH^3,PtCl$. REISET. Er löst sich in wässrigem kohlensauren Kali, und schwierig, aber unverändert, in Wasser, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. PEYRONE. Er löst sich ein wenig in kochendem Wasser. REISET.

Γβ. *Rothes*. — 1. Als man eine neutrale Lösung von Einfach-Chlorplatin nicht auf einmal mit kohlensaurem Ammoniak übersättigte (wie in α, 2), sondern tropfenweise zu einer lebhaft kochenden Lösung des Salzes kohlensaures Ammoniak setzte, veränderte sich die Farbe nicht, zum Beweis, dass eine gelbe Verbindung nicht gebildet war; beim langsamen Erkalten setzte die Lösung kleine, sehr schöne granatrothe Krystalle ab, welche sechsseitige Tafeln bildeten. Sie waren unlöslich in kaltem Wasser; beim Kochen wurden sie zersetzt, indem sich alles Platin ausschied. Bei der Behandlung mit Salpetersäure schienen dieselben Producte zu entstehen, wie aus der grünen Verbindung von MAGNUS. — In der Zusammensetzung ist diese Verbindung der vorigen durchaus gleich. Sie wurde nur einmal erhalten, und alle Versuche, sie wieder hervorzubringen, waren erfolglos. — 2. Setzt man eine geringe Menge kohlensaures Ammoniak zu einer kochenden sehr verdünnten neutralen Lösung von Einfach-Chlorplatin, so bildet sich eine geringe Menge kleiner glänzender Schuppen von der röthlichen Farbe, welche Kohlensäuregas in Lackmustinctur hervorbringt. — Diese unterscheiden sich von dem vorhergehenden Körper dadurch, dass sie in kaltem und mehr noch in heifsem Wasser löslich sind, und beim Kochen nicht zersetzt werden. Sie sind aufserordentlich leicht; der geringste Luftzug hebt sie in die Höhe. — Gegen Salpetersäure verhält sich dieser Körper genau wie der vorhergehende; eben so gegen Ammoniak, nur dass es dadurch in die Verbindung von MAGNUS erst beim Kochen verwandelt wird. Seine Zusammensetzung ist genau dieselbe. PEYRONE. — 3. Ein Theil der bei der Bereitung der gelben Verbindung erhaltenen Mutterlauge wurde mit Ammoniak gemischt und gekocht, um etwa in der Flüssigkeit enthaltenes gelbes Salz in $2NH^3,PtCl$ zu verwandeln; nachdem das überschüssige Ammoniak verjagt war, wurde allmälig tropfenweise eine Lösung von Einfach-Chlorplatin zugesetzt. Es entstand kein grünes Salz, die Flüssigkeit behielt ihre ursprüngliche Farbe; aber beim Erkalten schieden sich kleine Oktaeder (wahrscheinlich mit schiefer Basis) aus, von lebhaft rother oder pomeranzengelber Farbe. Diese sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, und lösen sich in 50 Th. kochendem Wasser. Beim Umkrystallisiren wird ihre Farbe und die Art ihrer Gruppirung etwas verändert; es bilden sich farnkrautähnliche Büschel und die Farbe wird anfangs pomeranzenroth, dann bernsteingelb und zuletzt gelbgrün oder olivengrün. Beim Kochen mit Ammoniak werden sie leicht gelöst, ohne dass sich die grüne Verbindung von MAGNUS bildet. Die Lösung ist durchsichtig und vollkommen farblos, beim vorsichtigen Eindampfen setzt sie kleine farblose Nadeln ab und einen gelben amorphen Körper. Mit Salpetersäure scheinen dieselben Producte zu entstehen, wie sie aus der gelben direct dargestellten Verbindung erhalten werden. PEYRONE. — 4. Die Mutterlauge von einer

der vorhergehenden Bereitungen gab einen Körper, der in Wasser löslicher war, als (3); übrigens aber damit übereinstimmte.

Diese 4 Körper stimmen in der Zusammensetzung mit der gelben Verbindung *α* vollkommen überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

			Peyrone. (1)	(2)	(3)	(4)
N	14	9,25	9,40		9,74	
3 H	3	1,98	2,13		2,05	
Pt	99	65,39	64,99	65,25	64,96	64,90
Cl	35,4	23,38	23,48	23,46	23,25	23,38
NH^3,PtCl	151,4	100,00	100,00		100,00	

Peyrone (*Ann. Pharm.* 55, 207). W.]

γ. Grünes. — *Die Verbindung von Magnus.* — Lässt sich auch als $2NH^3$,PtCl + PtCl betrachten, da es sich beim Zusammenbringen von wässrigem $2NH^3$,PtCl mit PtCl sogleich bildet. Peyrone. — 1. Die Lösung des braunen Einfachchlorplatins in Salzsäure, mit Ammoniak übersättigt, setzt nach einiger Zeit die grüne Verbindung ab. Magnus (*Pogg.* 14, 242). — 2. Man leitet durch gelinde erwärmtes wässriges Zweifach-Chlorplatin so lange schwefligsaures Gas, bis es nicht mehr durch Salmiak gefällt wird. Bei zu langem Durchleiten entfärbt sich die Flüssigkeit, und eignet sich dann nicht mehr zur Darstellung der grünen Verbindung. Die hierauf zum Sieden erhitzte Flüssigkeit, mit Ammoniak übersättigt, trübt sich und setzt dunkelgrüne Nadeln ab, welche mit Wasser gewaschen werden. J. Gros (*Ann. Pharm.* 27, 241; auch *Ann. Chim. Phys.* 69, 204). — 3. Man fügt zu der Mutterlauge, aus welcher der gröfsere Theil der farblosen Chlorverbindung $2NH^3$,PtCl (III, 737, Darstellung 2) angeschossen ist, frisches Einfachchlorplatin (aus Zweifachchlorplatin durch schweflige Säure erhalten), und wäscht die sogleich niederfallenden Nadeln mit Wasser. Peyrone.

Grün, krystallisch. Magnus. Nadeln. Peyrone.

			Magnus.	Gros.
2N	28	9,25	10,89 (N + H)	
6H	6	1,98		2,02
2Pt	198	65,39	65,65	65,36
2Cl	70,8	23,38	23,46	23,05
$2NH^3$,PtCl + PtCl	302,8	100,00	100,00	

Lässt beim Glühen Platin, von welchem aber ein Theil mit dem Salmiakdampf fortgerissen wird, wenn man nicht [746] kohlensaures Natron beimengt. Gros. — Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak, tritt an kochende Salz- oder Schwefelsäure kein Ammoniak ab. Gros. — Löst sich nicht und zersetzt sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Weingeist. Magnus. — Löst sich bei längerem Kochen in wässrigem Ammoniak, worauf beim Erkalten die Nadeln von $2NH^3$,PtCl anschiefsen. Reiset.

[*Verbindungen, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf die grüne Verbindung von Magnus und ihre gelbe Abänderung entstehen.* Die grüne Verbindung von Magnus gibt, mit den gleichen Mengen schwefligsaurem Ammoniak zum Sieden erhitzt, ein weifses Pulver, das in kaltem Wasser oder in Weingeist vollkommen unlöslich ist, und sich in kochendem Wasser nur sehr wenig löst. Seine Zusammensetzung ist $PtN^2H^7O^2,2SO^2$ + 2($PtNH^3O,SO^2$). — Bei einem Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniak und langem Kochen entsteht eine Lösung, aus welcher Weingeist ölartige Tropfen

fällt, die sich zu einer klebrigen, nach längerer Berührung mit Weingeist fest werdenden Masse von veränderlicher Zusammensetzung sammeln. Der zur Fällung benutzte Weingeist setzt bei ruhigem Stehen kleine Flocken eines Körpers: $PtN^2H^7O^2,2SO^2 + NH^3O,SO^2$ ab. — Die in pomeranzengelben Oktaedern krystallisirende Abänderung der Verbindung von Magnus wird von schwefligsaurem Ammoniak leichter angegriffen, als die grüne, und bildet damit zwei weifse Körper, einen weifsen pulverförmigen, in Wasser unlöslichen, von der Zusammensetzung, welche für den ersten der aus der Verbindung von Magnus sich bildenden angegeben wurde, und einer zweiten in Wasser in jedem Verhältniss löslichen, durch Weingeist als ölartige Tropfen fällbaren und später fest werdenden von der Zusammensetzung $PtN^2H^7O^2,2SO^2 + 2(NH^3O,SO^2)$. — Ein Ueberschuss der gelben direct dargestellten Verbindung mit schwefligsaurem Ammoniak hinreichend lange gekocht, gibt kleine weifse fettglänzende Nadeln von der Zusammensetzung $PtN^2H^7O^2,2SO^2 + 2(NH^3O,SO^2) + PtNH^3Cl + 2HO$. — Die durch Reduction dargestellte gelbe Verbindung erfordert 140 Th. siedendes Wasser zur Lösung; ein Ueberschuss davon hinreichend lange mit schwefligsaurem Ammoniak gekocht, gibt einen in durchsichtigen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $PtN^2H^7O^2,2SO^2 + PtNH^3Cl + 2HO$. Mit überschüssigem schwefligsaurem Ammoniak gekocht gibt sie Böckmann's Verbindung $PtN^2H^7O^2,2SO^2$ (G). — Die Chlorverbindungen, welche man durch Behandlung dieser isomeren Körper mit Ammoniak erhält, geben unter dem Einfluss von schwefligsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur einen in durchsichtigen vierseitigen Nadeln krystallisirenden Körper, der in kaltem Wasser kaum löslich ist, sich aber in 190 Th. kochendem Wasser löst; bei gewöhnlicher Temperatur besteht er aus $PtNH^3O,SO^2 + PtN^2H^6O,SO^2 + 2HO$. Dieselben Chlorverbindungen verwandeln sich beim Kochen unter Verlust von Ammoniak in Böckmann's Salz (G). Peyrone (*Ann. Pharm.* 61, 178). W.]

O. *Zweifachchlorplatin-Ammoniak.* — a. $2NH^3,PtCl^2$. — *Zweifachsalzsaures Diplatinamin.* Gerhardt (III, 752). — 1. Man erwärmt das trockne salpetersaure Salz: $2NH^3,PtClO,NO^5$ (III, 748) mit überschüssiger concentrirter Salzsäure zur Trockne, wobei sich Chlor und Untersalpetersäure entwickelt. — 2. Man versetzt die wässrige Lösung desselben salpetersauren Salzes mit Salzsäure oder einem Chloralkalimetall, welche sogleich die Verbindung als weifses, schweres, sandiges Pulver fällen. Gros. — [3. Man leitet Chlorgas in eine kochende und ziemlich concentrirte Lösung der Verbindung $2NH^3,PtCl$. Raewsky. — 4. Man kocht die Verbindung $NH^3,PtCl^2$ (III, 751 C.) mit Ammoniak und lässt das überschüssige Ammoniak verdampfen; die Verbindung setzt sich als ein aus Oktaedern bestehendes Krystallpulver ab. Gerhardt. — 5. Man setzt Salzsäure zu dem salpetersauren Salz $2NH^3,PtO,NO^5$. Gerhardt. — 6. Man setzt Salzsäure zu Raewsky's salpetersaurem Salz (III, 749). W.]

Weifses Krystallmehl; schiefst aus der Lösung in kochendem Wasser bei langsamem Abkühlen in durchsichtigen gelblichen regulären Oktaedern an. Gros.

	Krystallisirt.		Gros.
2 N	28	13,74	13,74
6 H	6	2,94	2,99
Pt	99	48,58	47,44
2 Cl	70,8	34,74	33,75
	203,8	100,00	97,92

Entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, und lässt Platin nebst Chlorkalium. Wird durch Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure unter Entwicklung von Chlor und Untersalpetersäure wieder

in das salpetersaure Salz ($2NH^3, PtClO, NO^5$) verwandelt. Aus der wässrigen Lösung fällt überschüssiges salpetersaures Silberoxyd zwar sogleich einen Theil des Chlors als Chlorsilber, aber erst bei längerem Kochen alles. GROS.

⌈*Gewässert.* $2NH^3,PtCl^2 + HO$. Man leitet trocknes Chlorgas in eine kalte Lösung der Verbindung $2NH^3,PtCl$. Gelblich, gibt nach dem Trocknen bei 120° beim Erhitzen Wasser. RAEWSKY.

	Bei 120° getrocknet.		RAEWSKY.	
2N	28,0	13,17	14,07	13,96
7H	7,0	3,30	3,50	3,34
Pt	99,0	46,48	46,39	45,82
2Cl	70,8	33,28	32,55	33,00
O	8,0	3,77	3,49	3,88
	212,8	100,00	100,00	100,00

b. $NH^3,PtCl^2$. — *Zweifach-salzsaures Platinamin.* — NH,pt^2, 2HCl. (III, 751, C.) W.⌉

c. Bei der Digestion des Zweifach-Chlorplatinsalmiaks mit wässrigem Ammoniak erhält man ein blass grüngelbes Pulver. Da sich hierbei etwas Stickgas entwickelt, so ist der Verbindung vielleicht etwas Einfach-Chlorplatinammoniak (grüne Verbindung von MAGNUS) beigemengt. BERZELIUS (*Lehrb.*). Vgl. FISCHERS Versuche (III, 745—48). GERHARDT u. LAURENT (III, 752).

⌈O* *Chlorbromplatin-Ammoniak.* — $2NH^3,PtClBr$. — Setzt man Brom allmälig zu einer kochenden mäfsig concentrirten Lösung der Verbindung $2NH^3,PtCl$ (entweder in REISETS gelber oder PEYRONE's weifser Abänderung), so entsteht sogleich ein krystallischer Niederschlag; nach Zusatz von überschüssigem Brom und Verjagen des Ueberschusses durch fortgesetztes Kochen bilden sich Krystalle von der oben angegebenen Zusammensetzung; die Flüssigkeit wird decanthirt und die Krystalle mit kaltem Wasser gewaschen. — Pomeranzengelb, in Wasser fast unlöslich, gibt mit Silberlösung einen Niederschlag von Brom- und Chlorsilber. RAEWSKY.

	Krystallisirt.		RAEWSKY. a.		b.	
2N	28,0	11,35	11,36	11,36	10,96	10,80
6H	6,0	2,43	2,40	2,42	2,40	2,43
Pt	99,0	40,11	39,77	40,00	40,00	40,28
Cl	35,4	14,34	14,00	14,26	14,28	14,20
Br	78,4	31,77	32,47	31,96	32,36	32,29
$2NH^3,PtClBr$	246,8	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00 W.⌉

P. *Einfach-Chlorplatin-Salmiak* oder *Einfach-Chlorplatinammonium.* — a. Man mischt die purpurrothe Lösung des Einfach-Chlorplatins in concentrirter Salzsäure mit Salmiak und dampft ab. — Purpurrothe, 4seitige Säulen; diese bräunen sich nach einiger Zeit (durch Licht?) und überziehen sich mit einer metallischen Lage; sie lösen sich leicht in Wasser, welche Lösung nicht durch kaltes Natron, aber durch erhitztes, unter Ammoniakentwicklung, schwarz gefällt wird. VAUQUELIN. — Auf dieselbe Weise von MAGNUS erhalten, welcher die salzsaure Lösung des braunen Einfach-Chlorplatins anwandte.

b. Wässriges Zweifach-Chlorplatin, mit überschüssigem schwefligsauren Ammoniak gemischt, gibt anfangs den gelben Niederschlag von

Platinsalmiak, dieser löst sich aber beim Erwärmen unter Entfärbung der Flüssigkeit, welche [747] nach hinreichendem Abdampfen beim Erkalten weifse Krystallkörner absetzt, wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, vielleicht auch eine Verbindung von Einfach-Chlorplatin mit Salmiak. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82).

[c. Eine Lösung von Einfach-Chlorplatin in Salzsäure, mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt und darauf im Wasserbade zur Trockne verdampft, lässt einen röthlichen Rückstand, der aus Einfach-Chlorplatin-Salmiak besteht, gemischt mit Salmiak, welcher durch wiederholtes Waschen mit Weingeist ausgezogen werden kann. Der Rückstand wird auf feinem Filtrirpapier der Luft ausgesetzt, bis er keine Spur von Weingeist mehr enthält, da dessen Gegenwart eine Veränderung bedingt, welche auf die Krystallisation störend einwirkt. Man löst darauf in kochendem Wasser und filtrirt die Lösung in ein vorher erwärmtes Gefäfs. Bei ruhigem Stehen erhält man, wenn das Erkalten nicht zu schnell geschieht, sehr schöne vierseitige, durchsichtige, granatrothe Säulen, welche oft 1 Decimeter lang sind.

	Bei 100° getrocknet.		PEYRONE.
Pt	99,0	52,6	52,3
4H	4,0	2,1	2,2
N	14,0	7,5	8,1
2Cl	70,8	37,8	37,4
$NH^4Cl,PtCl$	187,8	100,0	100,0

W.]

Q. *Zweifach-Chlorplatin-Salmiak* oder *Zweifach-Chlorplatin-ammonium.* — *Platinsalmiak.* — Fällt aus wässrigem Zweifachchlorplatin bei Zusatz eines Ammoniaksalzes als citronengelbes Krystallmehl nieder. Röthlichgelbe Färbung zeigt Beimischung von Iridiumsalmiak an. Dieser lässt sich gröfstentheils, aber nicht vollständig, durch wiederholtes Auskochen mit Salpetersäure ausziehen; aus der heifs abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten der Iridiumsalmiak ab, worauf sie wieder mit dem Rückstande gekocht wird. BERZELIUS.

Nach der Fällung citronengelbes Krystallmehl; nach dem Krystallisiren aus der Lösung in Wasser pomeranzengelbe regelmäfsige Oktaeder.

	Krystallisirt.		VAUQUELIN.
NH^3	17	7,61	
HCl	36,4	16,31	
Pt	99	44,36	42,5
2Cl	70,8	31,72	
$NH^4Cl, PtCl^2$	223,2	100,00	

Entwickelt beim Glühen ohne Schmelzung Stickgas, Salzsäure und Salmiak, und lässt schwammiges Platin. $3(NH^4Cl, PtCl^2) = 3Pt + NH^4Cl + 8HCl + 2N$. — Bei behutsamem, nicht bis zum Glühen gehenden Erhitzen bleibt ein graugrünes, sich in Wasser, Kalilauge und Säuren weder lösendes, noch zersetzendes Pulver, vielleicht eine Verbindung von Einfach-Chlorplatin mit Salmiak. BERZELIUS. — Chlorgas durch den in Wasser vertheilten Platinsalmiak geleitet, zersetzt ihn unter Stickgasentwicklung (und Chlorstickstoffbildung) in eine wässrige Lösung von Zweifach-Chlorplatin und freier Salzsäure. $NH^4Cl, PtCl^2 + 3Cl = PtCl^2 + 4HCl + N$. — Der Platinsalmiak wird durch erhitztes Vitriolöl zersetzt. Er löst sich in einer

Lösung des Einfach-Chlorzinns in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe. FISCHER. — Er löst sich in 150 Th. kaltem Wasser, in 80 Th. kochendem; schon 1 Th. desselben ertheilt 20000 Th. Wasser eine gelbliche Farbe. Er löst sich nicht in kalter Salzsäure; aus der Lösung in erhitzter Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure schiefst er beim Erkalten wieder an. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 156). Concentrirte Salmiaklösung fällt den Platinsalmiak fast vollständig aus der wässrigen Lösung. BÖTTGER. Unlöslich in Weingeist.

Der Platinsalmiak, der in kaltem wässrigen Ammoniak sehr wenig löslich ist, löst sich in kochendem sehr reichlich und vollständig, falls er keine fremde Metalle hält, zu einer farblosen oder blassgelben Flüssigkeit, die sich in verschlossenen Gefäfsen unverändert hält. (Auch die wässrige Lösung des Platinsalmiaks wird durch Ammoniak in der Kälte allmälig entfärbt.) Die ammoniakalische Lösung trübt sich unter Ammoniakverlust schnell an der Luft, und gibt einen grauweifsen Niederschlag und ein weifses Salzhäutchen vom unten zu betrachtenden Salze (a). Beim Verdampfen in stärkerer Hitze setzt sie gewöhnlichen Platinsalmiak ab, aber bei gelinderem Verdunsten bis zur Trockne wird [748] sie blassgelb und sauer, und lässt endlich ein grauweifses Pulver von (a). Dasselbe fällt nieder, wenn die Flüssigkeit durch gelindes Verdunsten sauer geworden ist, bei Zusatz von Ammoniak. Auch wird es aus der nicht verdampften ammoniakalischen Lösung als eine weifse schleimige Materie gefällt durch concentrirte Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, und nach einiger Zeit auch durch Salzsäure; ferner durch kohlen-, phosphor-, schwefel- oder klee-saure Alkalien; durch Eisenvitriol, nur dass dann auch, durch nicht überschüssige verdünnte Säure auszuziehendes, Eisenoxydulhydrat niederfällt; sehr reichlich durch Weingeist; nicht durch salz-, salpeter- oder essig-saure Alkalien. Ein Ueberschuss der meisten dieser Fällungsmittel schadet nichts, da sie (a) nicht lösen; nur Phosphorsäure und phosphorsaures Natron und, in geringerem Grade, kohlensaures Alkali lösen ihn wieder ein wenig auf. Der durch phosphorsaure Alkalien erzeugte Niederschlag ist nicht schleimig, sondern käsartig. Hatte die ammoniakalische Lösung durch längeres Aussetzen an die Luft ihr überschüssiges Ammoniak verloren, wobei sich etwas (a) ausscheidet, so geben zwar die genannten Salze noch den weifsen Niederschlag (a), aber Säuren fällen dann das Salz (b) als einen gelben oder gelbrothen schleimigen Niederschlag. Dieses Salz (b) fällt auch aus der wässrigen Lösung des Platinsalmiaks bei Zusatz von phosphorsaurem oder schwefelsaurem Natron in einigen Stunden nieder. — Bei allen diesen Fällungen bleibt übrigens viel Platin gelöst.

Salz (*a*) lässt sich am besten bereiten durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Weingeist oder phosphorsaurem Natron. Weifs, schleimig oder käsig, sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung des Platinsalmiaks in undeutlichen Blättchen absetzend. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Salmiak und freies Ammoniak und lässt Platin, hält also Ammoniak im Ueberschuss. Wird durch erhitztes Vitriolöl zersetzt. Löst sich kaum selbst in kochendem Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder Ammoniak (ist also in der ammoniakalischen Lösung des Platinsalmiaks noch nicht gebildet vorhanden). Löst sich in erhitzter Salpetersäure und fällt beim Erkalten unverändert nieder. Löst sich in erhitzter Salzsäure, welche beim Erkalten das gelbe Salz (b) absetzt, bei stärkerem Wasserzusatz wieder verschwindend. Löst sich in saurem salzsauren Zinnoxydul nur wenig mit blassgelber Farbe.

Salz (*b*). Am besten zu erhalten durch Fällung der ammoniakalischen Lösung des Platinsalmiaks durch Eisenvitriol, und Behandeln des Niederschlags mit überschüssiger Salzsäure. Citronen- bis pomeranzengelb, je nach der Concentration der Flüssigkeit, in welcher die Fällung erfolgte. Schleimig oder faserig. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Salmiak, ohne freies Ammoniak, und lässt Platin. Wird durch heifses Vitriolöl zersetzt. Löst sich in kaltem Wasser weniger, als Platinsalmiak; in heifsem reichlich zu einer trüben blassgelben Flüssigkeit, aus der es sich beim Erkalten gröfstentheils ausscheidet. Löst sich viel leichter in Säure-haltendem Wasser. Löst sich, reichlicher als (a), in heifser Salzsäure mit gelblicher Farbe, fällt beim Erkalten nieder, und löst sich

dann bei Wasserzusatz wieder. Fällt auch aus der Lösung in heifser verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten als gelbes Pulver nieder; aber aus der in heifser Salpetersäure scheidet es sich in Gestalt von (a) ab. In saurem salzsauren Zinnoxydul löst es sich in geringer Menge mit sattgelber Farbe. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 150).

[Q*. *RAEWSKY's kohlensaures Salz.* — $4NH^3Pt^2ClO^5,2CO^2$. — Man zersetzt das entsprechende salpetersaure Salz (III, 749) durch kohlensauren Ammoniak. In concentrirten Lösungen entsteht ein weifser körniger Niederschlag, aus verdünnten Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in perlglänzenden Schuppen aus, die sich beim Trocknen in ein körniges Pulver verwandeln. (Die Analyse und GERHARDTS Formel s. III, 753.) W.]

R. *Phosphorsaures Chlorplatinoxydul-Ammoniak.* — Das mit einem wässrigen phosphorsauren Alkali versetzte salpetersaure Salz ($2NH^3,PtClO,NO^5$) liefert nach einiger Zeit kleine glänzende durchsichtige Krystalle, viel schwerer löslich, als das salpetersaure Salz. GROS.

[R*. *RAEWSKY's phosphorsaures Salz.* — Beim Vermischen einer warmen concentrirten Lösung des salpetersauren Salzes (III, 749) mit drittel-phosphorsaurem Natron entsteht sogleich ein krystallischer Niederschlag; aus verdünntern Lösungen krystallisirt das Salz nach einiger Zeit in kleinen weifsen starkglänzenden strahlig gruppirten Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem nur wenig löslich. Das basische Wasser entweicht bis 150°. (Die Analyse und GERHARDTS Formel s. III, 750.) W.]

S. *Schwefelsaures Chlorplatinoxydul-Ammoniak.* — *Zweifach-schwefel-salzsaures Diplatinamin* = $N^2H^4pt^2,SO^4H+N^2H^4pt^2,2ClH$. GERHARDT. — 1. Das salpetersaure Salz, $2NH^3,PtClO,NO^5$, oder auch [749] die Chlorverbindung, $2NH^3,PtCl^2$, löst sich in warmer verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Salpeter- oder Salz-Säure, und liefert dann beim Erkalten die Krystalle. — 2. Das warme und concentrirte wässrige Gemisch eines dieser 2 Salze mit schwefelsaurem Natron gesteht beim Erkalten zu einem aus Nadeln bestehenden Brei. — Feine durchsichtige Nadeln, welche beim Erwärmen an der Luft unter Wasserverlust verwittern. — Schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich, daraus unverändert anschiefsend. Die heifse Lösung, mit überschüssiger Salpetersäure oder Salzsäure gemischt, lässt beim Erkalten die salpetersaure oder die Chlor-Verbindung anschiefsen, während die Schwefelsäure in der Mutterlauge bleibt. Die wässrige Lösung fällt die Barytsalze erst bei Zusatz von Salpeter- oder Salz-Säure. GROS.

	Entwässert.		GROS.
2N	28	12,94	12,89
6H	6	2,78	2,84
Pt	99	45,75	45,06
Cl	35,4	16,36	16,40
O	8	3,69	4,05
SO^3	40	18,48	18,76
$2NH^3,PtClO,SO^3$	216,4	100,00	100,00

[S*. *RAEWSKY's Chlorverbindung* — $2NH^3,PtClO,Cl$. — Salzsäure gibt in der Lösung des salpetersauren Salzes $4NH^3,Pt^2ClO^5,2NO^5$ einen weifsen in Wasser löslichen Niederschlag.

	Bei 120° getrocknet.		Rakwsky.		Gerhardt.	
2N	28,0	13,23	13,40	13,50		
6H	6,0	2,83	2,66	2,70	3,06	3,18
Pt	99,0	46,74	47,30	47,10	48,50	48,43
2Cl	70,8	33,43	31,30	32,00		
O	8,0	3,78	5,34	4,70		
	211,8	100,00	100,00	100,00		

Wenn diese Formel richtig ist, so müsste bei der Bildung des Salzes Sauerstoff entwickelt und dafür Chlor substituirt werden. — Gerhardt, dessen Analyse von der Rakwsky's bedeutend abweicht, hält das Salz für identisch mit dem Zweifach-Chlorplatin-Ammoniak von Gros. (III, 742, 0). W.]

T. *Zweifach-fluorplatin-flusssaures Ammoniak* oder *Zweifach-Fluorplatinammonium.* — Dunkelbraun, gummiartig, amorph. — Zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in sich lösendes *saures* und zurückbleibendes *basisches* Salz. Löst sich nicht in Weingeist. Berzelius *(Lehrb.)*

U. *Salpetersaures Platinoxydul-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,PtO,NO^5$. — *Salpetersaures Diplatosamin*$=N^2H^5Pt^2,NHO^3$. Gerhardt. — *α. Gelbes.* — Die gelöste, nach (1) dargestellte Chlorverbindung ($2NH^3,PtCl$), durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, gibt beim Abdampfen des Filtrats neutrale Krystalle. Reiset. Man kann das Salz einfach erhalten durch Behandlung von Reisets Chlorverbindung ($2NH^3,PtCl$) mit Salpetersäure. Die Krystalle kommen in Eigenschaften und Zusammensetzung ganz mit dem folgenden Salz *β* überein, sind aber gelb. Peyrone.

β. Farbloses. — Salpetersäure, zu der wässrigen Lösung der nach (2) dargestellten farblosen Chlorverbindung ($2NH^3,PtCl$) gefügt, fällt kleine Nadeln, welche, mit Weingeist gewaschen und in kochendem Wasser gelöst, beim Abdampfen und Erkälten in wasserhellen, zart anzufühlenden kleinen biegsamen Nadeln anschiefsen. Dieselben verpuffen beim Erhitzen, wie Schiefspulver. Sie entwickeln beim Kochen mit Salpetersäure und Weingeist unter Absatz einer gelbweifsen, nicht in Wasser löslichen Substanz (welche 46,5 Proc. Platin und 2,9 Wasserstoff hält, und sich in Salpetersäure unter Bildung eigenthümlicher Krystalle löst) einen zu Thränen reizenden und stark auf das Geruchsorgan wirkenden Dampf, welcher, durch Abkühlen verdichtet, mit der Lösung [750] des unzersetzten Salzes in verdünnter Salpetersäure einen schön blauen Körper erzeugt. Peyrone.

	Bei 100° getrocknet.		Peyrone. α	Peyrone. β
3 N	42	21,54	21,68	
6 H	6	3,08	3,20	3,26
Pt	99	50,77	50,43	50,33
6 O	48	24,61		
$2NH^3,PtO,NO^5$	195	100,00		

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,PtO,NO^5. — *Salpetersaures Platosamin.* Gerhardt. Man kocht die Iodverbindung (NH^3,PtJ), da die Zersetzung schwierig erfolgt, längere Zeit mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd, und verdunstet das Filtrat. — Das Salz krystallisirt schwierig, röthet stark Lackmus, lässt sich wasserfrei erhalten

und verwandelt sich durch Auflösen in Ammoniak in das vorhergehende Salz a, α. REISET.

V. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak?* — Fällt beim Vermischen des salpetersauren Platinoxyds mit Ammoniak nach BERGMAN krystallisch nieder.

[a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — Die Verbindungen α $2NH^3,PtO,NO^5 + Aq$ (*einfach-salpetersaures Diplatinamin* = $N^2H^4pt^2,NHO^3 + Aq$) und β $2(2NH^3,PtO^2),3NO^5 + Aq$ (*anderthalb-salpetersaures Diplatinamin* = $2N^2H^4pt^2,3NHO^3 + Aq$) sind von GERHARDT dargestellt. (III, 753.)

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — α $NH^3,PtO^2,NO^5 + 3\ Aq$ (*einfach-salpetersaures Platinamin* = $NHpt^2,NHO^3 + 2\ Aq$); und β $NH^3,PtO^2,2NO^5$ (*zweifach-salpetersaures Platinamin* = $NHpt^2,2NHO^3$) GERHARDT (III, 751). W.]

W. *Salpetersaures Chlorplatinoxydul-Ammoniak.* — *Salpetersalzsaures Diplatinamin* = $N^2H^4pt^2,NH^3O,ClH$. GERHARDT. — Die grüne Verbindung von MAGNUS ($NH^3,PtCl$), mit Salpetersäure erwärmt, bräunt sich zuerst, und verwandelt sich dann in ein Gemenge von Platin und einem weifsen Krystallmehl, welches durch kochendes Wasser ausgezogen wird, und beim Erkalten krystallisirt. Sonst bildet sich nichts; nur bei zu langem Kochen färbt sich die Salpetersäure gelb durch etwas Platinsalmiak, welcher sich vermöge seiner viel geringeren Löslichkeit leicht vom weifsen Salze scheiden lässt. GROS. Etwa so: $2(NH^3,PtCl)+HO+NO^5 = 2NH^3,PtClO,NO^5 + Pt + HCl$. — Farblose oder blassgelbe, glänzende gedrückte Säulen. — Das Salz lässt beim Glühen mit kohlensaurem Natron Platin und Chlornatrium. Es entwickelt mit Kalkhydrat sehr wenig Ammoniak, mit kalter Kalilauge mehr, mit kochender unter Auflösung reichlich. Setzt man das Kochen fort, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so scheidet sich ein weifses Pulver ab, Stickstoff, Wasserstoff, Platin und Sauerstoff, aber kein Chlor haltend, bei 120° eine weifsgraue Farbe annehmend, bei 250° unter reichlicher Gasbildung verpuffend, in Schwefel-, Salpeter- und Essig-Säure, nicht in Wasser und Ammoniak löslich. — Kohlensaure Alkalien geben mit der wässrigen Lösung des salpetersauren Salzes einen weifsen flockigen Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen unter Aufbrausen in Säuren löslich. — Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung erst nach längerer Zeit etwas Schwefel, durch beigemischtes Platin bräunlichgelb gefärbt, doch lässt sich auf diese Weise höchstens $^1/_2$ Proc. Platin fällen. — Auch mit salpetersaurem Silberoxyd trübt sich die Lösung erst nach einiger Zeit weifslich; beim Erwärmen nimmt der Niederschlag zu, aber sein Ansehen ist von dem des Chlorsilbers verschieden.

[751]

	Getrocknet.		GROS.
3 N	42	18,23	
6 H	6	2,60	2,77
Pt	99	42,97	42,35
Cl	35,4	15,37	15,49
6 O	48	20,83	
$2NH^3,PtClO,NO^5$	230,4	100,00	

[Nach RAEWSKY erhält man diese Verbindung nur, wenn man ein Minimum von Salpetersäure anwendet; am besten ist es, anfangs weniger Salpetersäure zuzusetzen, als für die vollständige Umwandlung erforderlich ist, und später allmälig das Fehlende hinzuzufügen. — Bei der Behandlung der grünen Verbindung von MAGNUS mit überschüssiger

Salpetersäure entweichen rothe Dämpfe und es entstehen zwei verschiedene Salze, welche als Basen die Verbindungen $4NH^3,Pt^2ClO^5$ und $2NH^3,PtClO^2$ haben. — $8(NH^3,PtCl) + 24(NO^5,HO) = 4NH^3,Pt^2ClO^5,2NO^5 + 2(2NH^3,PtClO^2,NO^5) + 4(PtO^2,2NO^5) + 19HO + 5HCl + 12NO^4$.

$4NH^3,PtClO^5,2NO^5$ scheidet sich als weifses körniges Salz aus, welches nach langem Kochen und nach einiger Abkühlung durch Decanthiren von der Flüssigkeit getrennt, auf dem Filter mit sehr wenig Wasser gewaschen, und in beinahe kochendem Wasser gelöst wird; die Lösung wird im Vacuum über Vitriolöl verdunsten gelassen. Nach viermaligem Umkrystallisiren erhält man das Salz in kleinen weifsen, glänzenden Blättern oder Schuppen. Nach dem Trocknen bei 120° verliert es beim Erhitzen Wasser unter schwacher Verpuffung, während Salmiak sublimirt und metallisches Platin zurückbleibt. Beim Kochen mit Kali wird es gelb und entwickelt Ammoniak. Von verdünnter Schwefelsäure wird es erst nach Zusatz von Kupferspänen angegriffen, wobei sich rothe Dämpfe entwickeln. Salpetersaures Silberoxyd wird davon nicht getrübt.

	Bei 120° getrocknet.		Raewsky.			
6N	84,0	18,69	20,57	20,44	19,54	19,00
12H	12,0	2,67	2,72	2,76	2,73	2,73
2Pt	198,0	44,07	43,49	43,82	44,17	44,10
Cl	35,4	7,87	7,65	7,68	8,00	8,00
15O	120,0	26,70	25,42	25,50	25,46	26,17
$4NH^3,Pt^2ClO^5,2NO^5$	449,4	100,00	99,85	100,20	99,90	100,00

Nach Gerhardt ist dieses Salz *anderthalb-salpetersalzsaures Diplatinamin*: $N^2H^4pt^2,2NHO^3 + N^2H^4pt^2,ClH$.

$2NH^3,PtClO^2,NO^5$. Die Mutterlauge von der Bereitung des vorhergehenden Salzes enthält ein zweites Salz, das sich beim Abkühlen ausscheidet. — Die hiervon decanthirte Flüssigkeit gibt beim Eindampfen noch sehr viel Platin; man muss daher, um die Salze rein und krystallisirt zu erhalten, mit einer grofsen Menge Platin arbeiten. — In reinem Zustande ist es vollkommen weifs und krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln. Verknistert beim Erhitzen, gibt Salmiak und Wasser und lässt Platin. Von Kalilauge wird es gelb gefärbt, beim Kochen unter Ammoniakentwicklung aufgelöst. Gegen Schwefelsäure und Kupfer und gegen Silberlösung verhält es sich wie das vorhergehende Salz.

	Krystallisirt.		Raewsky.	
3N	42,0	17,61	17,90	
6H	6,0	2,52	2,43	2,50
Pt	99,0	41,53	42,00	42,20
Cl	35,4	14,85	14,58	14,60
7O	56,0	23,49	23,09	22,80
$2NH^3,PtClO^2,NO^5$	238,4	100,00	100,00	

Nach Gerhardt ist es *zweifach-salpetersalzsaures Diplatinamin* = $N^2H^4pt^2,NHO^3,ClH$ und mit der Verbindung von Gros identisch.

Gerhardts Platinbasen und Theorie der Platin-Ammoniakverbindungen (*Compt. rend. trav. Chim.* 1850. 273).

Die Platinammoniakverbindungen enthalten verschiedene Basen, welche aus dem Ammoniak durch Substitution von 2 At. Wasserstoff durch Platin entstehen. Das Platin geht (wie mehrere andere Metalle nach Laurents und Ger-

HARDTS Ansichten) dabei mit zwei verschiedenen Atomgewichten Verbindungen ein, als *Platinosum:* Pt = 99 und als *Platinicum:* pt = 49,5. (Hiernach wäre Platinoxydul = PtO und Platinoxyd = ptO.)

Hiernach enthält REISETS zweite Basis und ihre Salze ein Ammoniak, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Platinosum ersetzt ist = NH^2P, und welches *Platosamin* genannt wird.

In REISETS erster Basis und deren Salzen haben sich 2 At. Ammoniak zu einem einzigen vereinigt, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Platinosum ersetzt ist: N^2H^5Pt = *Diplatosamin*. So ist:

$NH^3, PtCl = NH^2Pt, HCl$ = salzsaures Platosamin.
$2 NH^3, PtCl = N^2H^5Pt, HCl$ = salzsaures Diplatosamin.

Auf gleiche Weise entstehen durch Substitution von 2pt für 2H in NH^3 und N^2H^6 zwei andere Basen: *Platinamin* = $NHpt^2$ und *Diplatinamin* = $N^2H^5pt^2$. So ist

$NH^3, PtCl^2 = NHpt^2, HCl$ = salzsaures Platinamin.
$2NH^3, PtCl^2 = N^2H^4pt^2, 2HCl$ = salzsaures Diplatinamin.

Das Platinamin und verschiedene Salze desselben sind von GERHARDT dargestellt und untersucht worden (s. unten). Aus zweifach-salzsaurem Diplatinamin besteht das von GROS dargestellte Salz O.

Die andern Verbindungen von GROS (z. B. R, S u. W), worin bisher eine chlorhaltige Base PtClO angenommen wurde, betrachtet GERHARDT als Doppelsalze von Salzsäure und einer andern Säure. Die Verbindungen RAEWSKY's sind Doppelsalze derselben Art mit andern Verhältnissen.

A. *Platinamin.* — $NHpt^2$ [$NH^3, PtO^2 + 2 Aq$] erhält man als glänzende wasserhaltige Krystalle, wenn eine kochende Lösung des salpetersauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak behandelt wird. Die Krystalle haften fest an den Wänden des Gefäfses; sie werden durch Decanthiren von der Flüssigkeit getrennt und darauf mit Wasser gekocht, wobei sie sich als schweres, gelbes, starkglänzendes Krystallpulver auf dem Boden des Gefäfses ansammeln. Die ammoniakalische Lösung gibt beim Verdunsten eine neue Krystallisation. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als sehr kurze schiefe rhombische Säulen. Bei 130° erleiden sie keinen Gewichtsverlust.

Bei 130° getrocknet.			GERHARDT.
Pt	99	66,00	65,66
5 H	5	3,33	3,36
N	14	9,33	9,70
2 O	32	21,34	21,28
$NHpt^2 + 2 Aq$	150	100,00	100,00

Bei der Berechnung dieser Formel wie bei denen der folgenden Verbindungen sind folgende Atomgewichte zu Grunde gelegt: H = 1, N = 14, Cl = 35,5, Pt = 99, pt = 45,5, S = 32, O = 16, C = 12.

Das Platinamin verknistert beim Erhitzen, indem Wasser und Ammoniak entweichen und ein Rückstand von metallischem Platin bleibt. In heifsen verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, ist es leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge wird es nicht gelöst, und es entwickelt sich dabei kein Ammoniak. Es verbindet sich mit einer grofsen Menge von Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die bald neutral, bald sauer sind.

B. *Schwefelsaures Platinamin.* — $NHpt^2, SO^4H^2$. — [$NH^3, PtO^2, 2 SO^3$.] — Platinamin löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Wenn die Lösung concentrirt ist, so scheidet sich das schwefelsaure

Salz auf der Oberfläche in krystallinischen Häuten aus. Nach dem Eindampfen zur Trockne, Waschen des Rückstands mit Weingeist, und Trocknen erhält man das Salz als gelbes Pulver von sauerm Geschmack, das sich in warmem Wasser ziemlich leicht löst. — Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes gab 46,00 Proc. Platin, die Formel verlangt 46,69.

C. *Zweifach-salzsaures Platinamin.* NHpt², 2HCl. — [NH³, PtCl².] — Wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures Diplatosamin NH²Pt, HCl (III, 738. N, b, a), indem man dieses in Wasser suspendirt und Chlorgas hindurchleitet. Man erhält ein schweres citronengelbes Pulver, welches aus kleinen oktaedrischen Krystallen besteht, wie es scheint, mit quadratischer oder rechtwinklicher Basis; unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem oder mit Salzsäure angesäuertem Wasser.

	Krystallisirt.		Gerhardt.	
Pt	99	52,94	52,67	52,88
3 H	3	1,60	1,77	
2 Cl	71	37,97	38,09	
N	14	7,49	7,43	
NHpt², 2 HCl	187	100,00	99,96	

Dieses Salz verhält sich zu der Verbindung (III, 742, O) wie N, b zu N, a.

Wird durch Kochen mit Ammoniak und Eindampfen der Flüssigkeit zu zweifach-salzsaurem Diplatinamin (III, 742, O) NHpt², 2 HCl + NH³ = N²H⁴pt², 2 HCl. — Wird von starker Schwefel- oder Salpetersäure selbst beim Kochen nicht angegriffen; ebensowenig wird es durch eine Lösung von Zweifach-Chlorplatin verändert. Beim Kochen mit Kalilauge entwickelt es kein Ammoniak, löst sich aber zu einer goldgelben Flüssigkeit, worin Säuren einen gelblichen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag hervorbringen, der von Platinamin verschieden ist.

D. *Salpetersaures Platinamin.* a. *Einfach.* NHpt², NHO³ + 2 Aq. [NH³PtO², NO⁵ + 3 Aq] — Man kocht das zweifach-salzsaure Salz in einer grofsen Menge Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd so lange als sich noch Chlorsilber bildet. Aus der kochend heifs filtrirten Flüssigkeit, scheidet sich das salpetersaure Salz beim Erkalten als ein krystallisch körniges Pulver aus, welches unter dem Mikroskop aus rhombischen oder hexagonalen Tafeln zu bestehen scheint. Die gelbliche Lösung röthet Lackmus, gibt mit Kali oder Ammoniak einen Niederschlag von Platinamin, mit kohlensaurem Natron einen gelblich weifsen und mit phosphorsaurem Natron einen weifsen im überschüssigen Fällungsmittel löslichen Niederschlag. Salzsäure gibt in der Kälte keinen Niederschlag; bei gelindem Erwärmen scheidet sich zweifach-salzsaures Diplatinamin aus.

Bei 120° getrocknet.			Gerhardt.	
Pt	99	46,47	46,33	46,27
H⁶	6	2,81	2,84	3,03
N²	28	13,14	13,00	
O⁵	80	37,58	37,83	
NHpt², NHO³ + 2Aq	213	100,00	99,84	

b. *Zweifach.* — NHpt², 2NHO³. — [NH³, PtO², 2NO⁵]. — Man ver-

mischt das vorhergehende Salz mit überschüssiger Salpetersäure und dampft ein. — Bildet eine krystallische Masse, die nach dem Trocknen als gelbliches Pulver erscheint.

			Gerhardt.	
Pt	99	41,25	41,17	41,25
H^3	3	1,25	1,40	
N^3	42	17,50	17,42	
O^6	96	40,00	39,85	
$NHpt^2,2NHO^3$	240	100,00	99,84	

E. *Diplatinamin.* — $N^2H^4pt^2$. Wurde noch nicht für sich dargestellt. Enthält die Elemente von Platinamin und Ammoniak, so dass seine Salze als Doppelsalze von diesen beiden Basen betrachtet werden können. Diese Betrachtungsweise wird durch den Umstand unterstützt, dass viele dieser Salze sauer sind und zwei Säuren enthalten, so dass sie, wenn man darin zwei Basen annimmt, neutrale Doppelsalze darstellen würden. Nach dieser Ansicht würde jedoch jede Analogie zwischen den Ammoniakverbindungen des Einfach- und Zweifach-Chlorplatin wegfallen, da es alsdann nur eine, dem Zweifach-Chlorplatin entsprechende Basis geben würde.

Das Diplatinamin bildet drei Reihen von Salzen — einfach- anderthalb- und zweifach-saure und hat eine besondere Neigung, Doppelsalze zu bilden, welche zwei Säuren enthalten. Zu diesen gehören die von Gros und Raewsky entdeckten Verbindungen. Die allgemeine Formel der Salze von Gros lässt sich auf zweifach-salzsaures Diplatinamin zurückführen, worin die Hälfte der Salzsäure durch so viel einer andern Säure vertreten ist, dass darin die gleiche Menge basischen Wasserstoffs enthalten ist.

$$\left.\begin{matrix} AcH \\ ClH \end{matrix}\right\} N^2H^4pt^2$$

Dieses lässt sich auch verdoppeln und so schreiben:

$$\left.\begin{matrix} 2AcH,N^2H^4pt^2 \\ 2ClH,N^2H^4pt^2 \end{matrix}\right\}$$

In den Salzen von Raewsky findet Gerhardt dieselben Elemente minus 1 Aequiv. Salzsäure, so dass im Allgemeinen ihre Formel wird:

$$\left.\begin{matrix} 2AcH,N^2H^4pt^2 \\ ClH,N^2H^4pt^2 \end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix} AcH \\ \tfrac{1}{2}ClH \end{matrix}\right\} N^2H^4pt^2$$

Hiernach sind also Raewsky's Salze *anderthalb-saure Diplatinaminsalze* und die von Gros *zweifach-saure Diplatinaminsalze*.

F. *Salzsaures Diplatinamin.* — a. *Einfach.* — Platinsalmiak löst sich in Aetzammoniak zu einer fast farblosen Flüssigkeit, woraus Weingeist weifse Flocken fällt, die nach dem Trocknen eine blassgelbe, harzartige, in Wasser leicht lösliche Masse bilden, deren Analyse zu der Formel $PtClN^2H^5$ führt, Laurent u. Gerhardt (*Compt. rend. trav. Chim.* 1849, 113), welche den Zahlen nach mit der von einfach-salzsaurem Diplatinamin übereinstimmt, da sie aber durch Zusatz von Salzsäure nicht in das zweifach-saure Salz verwandelt, und auch ihre übrigen Reactionen nicht dieser Ansicht entsprechen, so muss ihre rationelle Zusammensetzung noch unentschieden bleiben.

b. *Zweifach.* Ist identisch mit dem von Gros dargestellten Zweifach-Chlorplatin-Ammoniak. (III, 742, 0), so wie mit der von Raewsky als $Pt^2N^4H^{12}Cl^2O^2,C^{12}$ betrachtete Verbindung (III, 746); nach Gerhardt beruht diese Formel auf einer unrichtigen Analyse.

G. *Salpetersaures Diplatinamin.* — a. *Einfach.* — $N^2H^4pt^2NHO^3$ + Aq. — Man kocht das feste anderthalb-saure Salz mit Ammmoniak, wodurch es gelöst wird; beim Erkalten setzt sich das einfach-saure Salz als weifses amorphes Pulver ab, welches in kaltem Wasser unlöslich, aber in heifsem ziemlich leicht löslich ist.

	Bei 130° getrocknet.		Gerhardt.
Pt	99	46,69	46,63
7H	7	3,30	3,32
3N	42	19,81	20,24
4O	64	30,20	30,11
$N^2H^4pt^2,NHO^3+Aq$	212	100,00	100,00

Kann als salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak $=2NH^3,PtO^2NO^5 + Aq$ betrachtet werden.

Beim Erhitzen in einer Röhre verpufft es heftig und unter Erglühen. Im trocknen Zustande mit Schwefelsäure befeuchtet wird es blau und entwickelt rothe Dämpfe. Eine mäfsig concentrirte Lösung gibt mit kleesaurem Ammoniak einen schweren, weifsen, krystallischen, aus kleinen Nadeln bestehenden, mit phosphorsaurem Natron einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, mit schwefelsaurem Natron keinen, mit kohlensaurem Natron einen leichten krystallischen, mit Salmiak keinen, mit Salzsäure in der Kälte keinen Niederschlag, nach dem Kochen bildet sich beim Erkalten ein leichter weifser krystallischer Niederschlag, der aus kleinen Oktaedern des zweifach-salzsauren Salzes besteht.

b. *Anderthalb-salpetersaures.* — $2N^2H^4pt^2,3NHO^3 + Aq.$ — Entsteht bei der Einwirkung von heifser starker Salpetersäure auf salpetersaurer Diplatosamin (III, 747 U.) die Krystalle des letztern verwandeln sich dabei in ein blaues Pulver, das aber beim fortgesetzten Kochen seine Farbe verliert. Wird die Salpetersäure abgegossen, das Pulver in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung erkalten gelassen, so scheidet sich das Salz als weifses Krystallpulver aus, welches unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln und sehr schiefen Säulen mit sechsseitiger Basis erscheint.

			Gerhardt.
2Pt	198	42,21	42,00
13H	13	2,77	2,88
7N	98	20,90	21,18
10O	160	34,12	33,94
$2N^2H^4pt^2,3NHO^3+Aq$	469	100,00	100,00

Kann auch als anderthalb-salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak angesehen werden $= 4NH^3,2PtO^2,3NO^5 + Aq.$

In kaltem Wasser wenig löslich, reichlicher in kochendem, beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil krystallisch wieder aus. In Salpetersäure weniger löslich als in Wasser. In einer Röhre erhitzt explodirt es plötzlich wie eine organische Nitroverbindung.

Eine gesättigte Lösung wird von Kali oder Ammoniak nicht gefällt, weder in der Kälte, noch beim Erwärmen; mit kohlensaurem Ammoniak bilden sich nach einigen Secunden auf der Oberfläche der Flüssigkeit Flocken und Häutchen, die unter dem Mikroskop als verworrene Nadeln erscheinen, mit kleesaurem Ammoniak ein reichlicher weifser flockiger, mit Salzsäure nach einiger Zeit ein schwerer, weifser krystallischer Niederschlag, der sich beim Kochen noch vermehrt und unter dem Mikroskop als kleine Säulen erscheint; kein Niederschlag mit Salmiak oder Schwefelsäure; mit Salpetersäure nach einigen Secunden ein weifser krystallischer Niederschlag.

H. *Anderthalb-kohlen-salzsaures Diplatinamin.* — RAEWSKY's kohlensaures Salz (III, 746.). — GERHARDT gibt diesem die Formel $N^2H^4pt^2,CO^3H^2 + N^2H^4pt^2,ClH + Aq$.

			RAEWSKY.		
2Pt	198,0	53,3	49,00	49,70	49,75
13H	13,0	3,4	2,97	3,00	3,00
Cl	35,5	9,3	9,00	9,00	
4N	56,0	14,7	14,70		
C	12,0	3,1	2,98	3,00	3,00
4O	64,0	16,2	21,35		
	378,5	100,0	100,00		

Dass in RAEWSKY's Analyse der Platingehalt für die obige Formel zu gering ist, erklärt GERHARDT daraus, dass RAEWSKY's Platinbestimmungen überhaupt zu niedrig ausgefallen sind, nicht nur in diesen, sondern auch in allen andern von ihm analysirten Salzen, weil er sich einer ungenauen Bestimmungsweise bediente, welche darin bestand, dass die Platinverbindung mit kohlensaurem Natron geglüht und das ausgeschiedene Platin abfiltrirt wurde. Dieses Verfahren macht nach GERHARDT einen Verlust von Platin unvermeidlich, während wenn man dem Salz einige Tropfen Vitriolöl zusetzt, das Glühen ohne die geringste Verpuffung vorgenommen werden kann und ein sehr genaues Resultat erhalten wird. — RAEWSKY's Bestimmung ist auch für seine eigene Formel zu niedrig; diese verlangt 51,2 Proc. Platin.

I. *Anderthalb-phosphor-salzsaures Diplatinamin.* — RAEWSKY's phosphorsaures Salz (III, 746). — GERHARDT stellt hierfür die Formel $N^2H^4pt^2,PO^4H^3 + N^2H^4pt^2,PClH$ auf.

			RAEWSKY.		
2Pt	198,0	49,9	47,20	47,10	46,9
12H	12,0	3,0	2,70	2,78	2,8
Cl	35,5	8,9	7,84	7,96	8,0
4N	56,0	14,1	13,40	13,43	
P	32,0	8,0	7,38	7,46	
4O	64,0	16,1	21,48	20,27	
	397,5	100,0	100,00	100,00	

RAEWSKY's Formel $4NH^3,Pt^2ClO^5,PO^5HO$ verlangt 46,80 Proc. Platin, 3 Wasserstoff, 8,4 Chlor, 13,28 Stickstoff und 7,58 Phosphor.

K. *Zweifach-schwefel-salzsaures Diplatinamin.* — Das schwefelsaure Salz von GROS (III, 746) ist nach GERHARDT $N^2H^4pt,^2SO^4H^2 + N^2H^4Pt^2,2ClH$.

GERHARDT erhielt diese Verbindung auch, indem er zweifach salzsaures Diplatinamin mit Vitriolöl erhitzte bis ein Theil der Säure verdampft war. Hierbei entwickelte sich eine grosse Menge Salzsäure und beim Erkalten blieb eine krystallische Masse, welche aus der Auflösung in kochendem Wasser beim Erkalten sich als ein aus kurzen Säulen bestehendes Krystallpulver ausschied. Dieses gab 45,21 Proc. Platin, was mit dem von GROS untersuchten Salze sehr nahe übereinstimmt.

L. *Salpeter-salzsaures Diplatinamin.* a. *Anderthalb.* — Wird zweifach-salzsaures Diplatinamin mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gekocht, und die Flüssigkeit kochend filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten eine Krystallmasse aus, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt werden kann. — Man erhält auf diese Weise kleine harte, glänzende rhombische Tafeln. Wird zu wenig Silbersalz angewendet, so entsteht nur die Verbindung b.

	Bei 120° getrocknet.		Gerhardt.	
2Pt	198,0	44,75	44,67	44,67
13H	13,0	2,93	2,94	
Cl	35,5	8,02	8,24	8,00
6N	84,0	18,98	18,92	
7O	112,0	25,32	25,23	
$\left.\begin{matrix}2NHO^3,N^2H^4pt^2\\ ClH,N^2H^4pt^2\end{matrix}\right\}+Aq.$	442,5	100,00	100,00	

RAEWSKY gibt dieser Verbindung die Formel $4NH^3,Pt^2ClO^5,2NO^5$ (III, 749). Die von ihm gefundenen Zahlen stimmen sehr gut mit denen GERHARDT's überein, mit Ausnahme des Platins, dessen Bestimmung, wie oben bemerkt, bei RAEWSKY zu niedrig ist. In einer von RAEWSKY selbst bereiteten Probe fand GERHARDT 44,67 Platin und 2,96 Wasserstoff, in Uebereinstimmung mit seiner eigenen Verbindung.

In die Lösung des anderthalb-salpeter-salzsauren Diplatinamin wird durch Salzsäure das zweifach-salzsaure Salz als weifser krystallischer Niederschlag gefällt, der beim Trocknen etwas gelblich wird, kohlensaurer Natron gibt einen weifsen käsigen Niederschlag. Phosphorsaures Natron gibt augenblicklich keine Fällung. Beim Schlage mit einem Glasstabe scheiden sich krystallische Flocken aus, und wo die Wände des Gefäfses mit dem Glasstab gerieben werden, bilden sich Streifen wie von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak. Schwefelsaures Natron gibt keinen Niederschlag, erst nach 24 Stunden bilden sich einige krystallische Flocken.

b. *Zweifach.* — $N^2H^4pt^2,NHO^3,ClH$ ist die von GROS erhaltene Verbindung $NH^3,PtClO,NO^5$ (III, 748) sowie auch das von RAEWSKY als $2NH^3,PtClO,NO^5$ betrachtete Salz (III, 749) wie es die Vergleichung der Analysen zeigt.

M. *Zweifach-salzsaures-Chlorplatinsaures Diplatinamin.*

Die Verbindung von Einfach-Chlorplatin mit Salzsäure nennt GERHARDT *Chlorplatinige Säure* und die von Zweifach-Chlorplatin mit Salzsäure *Chlorplatinsäure.* Die grüne Verbindung von MAGNUS ist chlorplatinsaures Platosamin $N^2H^5Pt,PtHCl^2$, und REISET's gelbe Abänderung desselben salzsaures Platosamin N^2H^5Pt,ClH. Wie aus der letzteren durch Einwirkung von Chlor ein Platinaminsalz entsteht, so bildet erstere bei derselben Behandlung ein Diplatinaminsalz, während zugleich die chlorplatinige Säure zu Chlorplatinsäure wird.

Leitet man Chlor durch Wasser, worin die grüne Verbindung suspendirt ist, so wird diese in ein rothes, schimmerndes Krystallpulver verwandelt, welches chlorplatinsaures Diplatosamin ist $N^2H^5Pt,PtHCl^3$ und schon von REISET dargestellt wurde. Die Flüssigkeit wird hierbei roth; bei fortgesetztem Einleiten von Chlor löst sich die zuerst entstandene Verbindung theilweise wieder auf, theilweise wird sie in einen gelblichweifsen krystallischen Niederschlag verwandelt. Wird mit dem Einleiten von Chlor in dem Augenblick aufgehört, wo die rothe Verbindung verschwunden ist, so gibt die Flüssigkeit beim Eindampfen und Zusatz von Weingeist zweifach-salzsaures-chlorplatinsaures Diplatinamin als glänzende gelbe Nadeln, die in heifsem Wasser leicht löslich sind.

	Bei 120° getrocknet.		GERHARDT.
2Pt	198	51,69	51,50
7H	7	1,82	1,96
4Cl	142	37,07	37,23
2N	28	7,31	7,60
½O	8	2,11	1,71
$\left.\begin{matrix}PtCl^3H\\ ClH\end{matrix}\right\}N^2H^4pt^2+\frac{1}{2}Aq.$	383	100,00	100,00

Wird die Einwirkung des Chlors zu lange fortgesetzt, so wird die Verbindung ihrerseits angegriffen, indem Salzsäure entsteht, welche die Bildung von zweifach-salzsaurem Diplatinamin und Zweifach-Chlorplatin veranlasst. W.]

Platin und Kalium.

A. *Platin-Kalium.* — Beide Metalle verbinden sich sehr leicht und unter Erglühen zu einer glänzenden spröden Masse, welche, an der Luft erhitzt, zu einem gelben, in der Hitze Sauerstoffgas entwickelnden Pulver verbrennt, und welche auch durch Wasser zerstört wird. H. Davy.

B. *Platinoxydul-Kali.* — 1. Beim Schmelzen von Kalihydrat mit Platin bei abgehaltener Luft bildet sich Platinoxydulkali, welches sich in Wasser mit schwarzgrüner Farbe löst. Berzelius. — 2. Zersetzt man Einfach-Chlorplatin durch wässriges Kali, so löst sich ein Theil des erzeugten Oxyduls im Kali mit schwarzer Farbe auf, welche beim Verdünnen der Flüssigkeit dunkelgrün erscheint. Berzelius.

C. *Platinoxyd-Kali.* — 1. Das durch das Verbrennen des Platinkaliums erzeugte gelbe Pulver röthet nach noch so langem Auswaschen Curcumapapier und scheint eine Verbindung des Platinoxyds mit Kali zu sein. H. Davy.

2. Erhitzt man Platin mit Salpeter, so bildet sich a. eine braune, in Wasser unlösliche Verbindung von Platinoxyd und weniger Kali, und b. eine mit gelbbrauner Farbe in Wasser lösliche; Säuren schlagen hieraus das Platinoxyd, mit etwas Kali und Säure verbunden, wieder nieder. Tennant (*Scher. J.* 1, 308).

Schmelzt man Platin mit Kalihydrat und Salpeter, und wäscht mit Wasser, so bleibt ein theils purpurnes, theils gelbliches Oxyd, in Salzsäure schwierig löslich unter Rücklassung von Platin. — Zweifach-Chlorplatinkalium, mit viel concentrirtem Kali eingekocht, gibt eine gelbe Flüssigkeit, welche zu einer scharlachrothen Masse eintrocknet. Erhitzt man dieselbe nicht ganz bis zum Glühen, und zieht durch Wasser das Chlorkalium und überschüssige Kali aus, so bleibt rostfarbiges Platinoxydkali, welches als gelbe Milch durchs Filter läuft, wenn dem Waschwasser kein Salz zugefügt wird. Es hält 7 Proc. Kali. Es löst sich in einigen Stunden nicht in heifsem Vitriolöl oder Salpetersäure, welche jedoch das Kali entziehen; auch an kalte Salzsäure tritt es das meiste Kali ab; in mäfsig starker Salzsäure löst es sich allmälig zu Zweifach-Chlorplatinkalium und freiem Zweifach-Chlorplatin. Bei anfangendem Glühen verliert das Platinoxyd die Hälfte des Sauerstoffs, so dass dunkelgefärbtes Platinoxydulkali bleibt. Das Platinoxydkali verpufft heftig mit brennbaren Stoffen. — Erhitzt man obige scharlachrothe Masse, bis sie in glühenden Fluss kommt, so ist sie beim Erkalten nicht mehr roth, sondern schmutzig grünlichbraungelb, und lässt nach dem Auswaschen mit Wasser eine dunklere grüngelbe Verbindung von 1 At. Kali mit 5 At. Platin und so viel Sauerstoff, dass auf 1 At. Platin zwar mehr als $1\frac{1}{2}$, aber nicht ganz 2 At. kommen; dieselbe entwickelt beim Glühen Wasser und so viel Sauerstoff, dass Platinoxydulkali bleibt. Die rothgelbe Lösung der ungeglühten Verbindung in warmer Salzsäure, [752] mit noch mehr Chlorkalium versetzt, liefert aufser Zweifach-Chlorplatinkalium zuletzt auch Krystalle von Einfach-Chlorplatinkalium. Berzelius (*Jahresber.* 9, 110).

D. *Schwefel-Platinkalium.* — Schmelzt man Doppelt-Schwefelkalium in einem Platintiegel, so bildet sich eine Verbindung von Einfach-Schwefelkalium mit Schwefelplatin. Diese ist grün, und lässt beim Auflösen in Wasser rothbraunes Schwefelplatin. Berzelius (*Schw.* 34, 22).

Wässriges. — Das durch Hydrothion gefällte Schwefelplatin löst sich leicht in wässrigem Hydrothion-Kali. Berzelius.

[E. *Schwefligsaures Platinoxydul-Kali.* — $3(KO,SO^2)+PtO,SO^2+2^1/_2HO$. — Zweifach-Chlorplatinkalium löst sich beim Erhitzen mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali zu einer Flüssigkeit, die nach einiger Zeit farblos wird und beim Eindampfen das Doppelsalz als weifsen Niederschlag absetzt. Durch Salzsäure wird diese unter Entwicklung von schwefliger Säure wieder zu Zweifach-Chlorplatinkalium.

			Claus.
3KO	141,6	34,66	34,50
$5SO^2$	160,0	39,16	39,77
Pt	99,0	24,22	24,25
O	8,0	1,96	1,48.
$3(KO,SO^2)+PtO,2SO^2$	408,6	100,00	100,00

Claus (*Ann. Pharm.* 63, 359). W.]

F. *Schwefelsaures Platinoxydul-Kali?* — Dampft man ein Gemisch aus schwefelsaurem Kali und dem nach (2) bereiteten schwefelsauren Platinoxydul ab, so entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit ein dunkel buttelgrüner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz und glänzend erscheint, und beim Glühen schweflige und Schwefel-Säure entwickelt, während Platin nebst etwas schwefelsaurem Kali bleibt. Vauquelin.

G. *Schwefelsaures Platinoxyd-Kali; basisch.* — Mischt man schwefelsaures Platinoxyd mit Kali bis zur Aufhebung der sauren Reaction, und kocht die Flüssigkeit einige Minuten, so entfärbt sie sich unter Abscheidung dieses Doppelsalzes. Dasselbe ist schwarzbraun, stark glänzend, geschmacklos und luftbeständig. Enthält 78,32 Platinoxyd, 10,84 schwefelsaures Kali und 10,84 Wasser. Wird durch Glühen unter Verlust von Sauerstoffgas zu einem Gemenge von Platin und schwefelsaurem Kali. Leicht in kochender Salzsäure löslich, wenig zersetzbar durch Salpetersalzsäure; nicht angreifbar durch kochende Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder durch Ammoniak. E. Davy.

H. *Zweifach-Iodplatinkalium.* — 1. Man lässt die Lösung des Zweifach-Iodplatins in wässrigem Iodkalium krystallisiren, und befreit die Krystalle durch Weingeist von 36° Bm. vom beigemengten freien Iodkalium. Lassaigne (*J. Chim. med.* 8, 715). — 2. Man dampft wässriges Zweifach-Chlorplatin mit etwas überschüssigem Iodkalium fast bis zur Trockne ab, und wäscht den Rückstand mit Weingeist, so lange sich dieser färbt. Mather (*Sill. amer. J.* 27, 257).

Schwarze rechtwinklige Tafeln, mit 4seitigen Pyramiden versehen; luftbeständig. Lassaigne. Schwarze Körner. Mather. — Entwickelt über 100° einen Theil des Iods. Lassaigne. Lässt beim Glühen 50,89 Proc. Platin und Iodkalium. Mather. — Wird nicht durch Vitriolöl zersetzt. Lassaigne. — Löst sich sehr leicht in Wasser mit schön weinrother Farbe. Die sehr verdünnte Lösung bräunt sich bald, besonders im Lichte, und setzt an die Wandungen stahlgraues Zweifach-Iodplatin ab. Lassaigne. Dasselbe fällt schon nach wenigen Minuten [753] als schwarzes Pulver nieder, unter Entfärbung der Flüssigkeit. Mather. — Nicht oder sehr wenig in absolutem Weingeist löslich. Lassaigne.

			Lassaigne.	Mather.	Kane. *
KJ	165,2	32,00	31,99	50,89 (KJ + Pt)	38,75
Pt	99	19,18	68,01 (Pt + 2J)		23,75
2J	252	48,82		49,11	37,50
KJ,PtJ^2	516,2	100,00	100,00	100,00	100,00

* Das von Kane (*Phil. Mag. J.* 2, 198) untersuchte Salz wurde durch Schütteln von überschüssigem gepulverten Iodkalium mit concentrirtem salzsaurem Platinoxyd und mit etwas Aether und Sammeln auf einem Filter als schwarzes Pulver erhalten. Es löste sich leicht in Wasser zu einer weinrothen Flüssigkeit, die sich beim Abdampfen nicht zersetzte; auch in Kalilauge und Weingeist zeigte es sich löslich, nicht in Aether. Kane nimmt darin ein Anderthalb-Iodplatin an.

I. *Zweifach-Bromplatinkalium.* — Man fügt zu wässrigem Zweifach-Bromplatin wässriges Bromkalium. Bei gröfserer Concentration fällt die Verbindung als cochenillrothes körniges Pulver nieder; bei gröfserer Verdünnung wird sie durch warmes Verdunsten in kleinen, äufserst schön rothen Krystallen erhalten, und bei freiwilligem Verdunsten in regelmäfsigen Oktaedern und Cubooktaedern. — Das Salz verknistert in der Hitze unter Verdunklung seiner Farbe, und zersetzt sich unter Entwicklung von Bromdampf. Es löst sich schwer in Wasser, nicht in Weingeist. Bonsdorff (*Pogg.* 19, 344; 33, 61).

	Krystallisirt.		Bonsdorff.
KBr	117,6	31,50	31,03
Pt	99	26,51	26,06
2Br	156,8	41,99	
$KBr,PtBr^2$	373,4	100,00	

K. *Einfach-Chlorplatinkalium.* — Die Lösung des braunen Einfach-Chlorplatins in Salzsäure, mit Chlorkalium versetzt, liefert rothe, wasserfreie Säulen, leicht in Wasser mit rothgelber Farbe, nicht in Weingeist löslich, und daher durch diesen aus der wässrigen Lösung in zarten rosenrothen Krystallfasern fällbar. Magnus (*Pogg.* 14, 241).

	Krystallisirt.		Magnus.
KCl	74,6	35,69	35,79
Pt	99	47,37	46,74
Cl	35,4	16,94	17,47
KCl,PtCl	209	100,00	100,00

In der Kälte gibt schwefligsaures Kali mit wässrigem Zweifach-Chlorplatin den gelben Niederschlag von Zweifach-Chlorplatinkalium; aber beim Erhitzen löst er sich auf, und die entfärbte Flüssigkeit, abgedampft und erkältet, setzt weifse Krystallkörner ab, wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Berthier (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82).

L. *Zweifach-Chlorplatinkalium.* — Fällt beim Vermischen des wässrigen salzsauren Platinoxyds mit Kali oder einem Kalisalze als ein citronengelbes Krystallmehl nieder; krystallisirt aus seiner wässrigen Auflösung in pomeranzenfarbenen Oktaedern. — Wird durch heftiges Erhitzen, wobei es [754] höchstens etwas Verknisterungswasser und aufserdem blofs Chlor verliert, zu einem Gemenge von Platin und Chlorkalium. Berzelius. Erhitzt man das Salz nicht bis zum Schmelzen, so zersetzt sich nur ein Theil, und das abgeschiedene Platin bleibt nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser in Gestalt eines schwarzen Pulvers; schmelzt man es da-

gegen 1 Stunde lang, so ist alles Platin, wohl durch Zusammenschweifsen des Pulvers, in glänzende Blättchen verwandelt, die sich, im Verhältniss, als das Chlorkalium verdampft, zu einem Netze vereinigen; aber auch nach langem Schmelzen bleibt etwas Chlorplatinkalium unzersetzt, welches sich neben dem Chlorkalium in heifsem Wasser löst. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, 213; auch *J. pr. Chem.* 22, 22). — Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas erfolgt die Zersetzung vollständig. BERZELIUS. — Mit Kalihydrat und wenig Wasser erhitzt, bildet es eine klare Flüssigkeit, welche sich erst bei anfangendem Glühen unter Ausscheidung von Platinoxyd zersetzt. — Das Salz löst sich wenig, mit blassgelber Farbe, in Wasser und in wässrigen Säuren, etwas besser beim Erhitzen, reichlicher in wässrigem Kali. Es scheidet sich aus der in der Hitze gesättigten Lösung in Kalilauge beim Erkalten nicht mehr ab, aufser bei Zusatz von Salzsäure. H. ROSE. — Es löst sich sehr leicht in mäfsig warmem, mit etwas Natron versetzten, wässrigen unterschwefligsauren Natron; in der Siedhitze entsteht viel Schwefelplatin und freie Schwefelsäure; ist das unterschwefligsaure Natron überschüssig, und man fügt Salzsäure hinzu, so wird das Platin beim Erwärmen vollständig gefällt. HIMLY (*Ann. Pharm.* 43, 152).

			BERZELIUS.	WURZER.
KCl	74,6	30,52	30,58	29,6
Pt	99	40,51	40,43	
2Cl	70,8	28,97	28,99	
$KCl,PtCl^2$	244,4	100,00	100,00	

M. *Zweifach-Fluorplatinkalium.* — Man fällt flusssaures Kali durch eine unzureichende Menge von salzsaurem Platinoxyd, giefst die Flüssigkeit vom Chlor-Platinkalium ab und dampft weiter ab. Es schiefst ein dunkelbraunes, zerfliefsliches, nicht in Weingeist lösliches Salz an. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 36).

N. *Salpetersaures Platinoxyd-Kali.* — *Basisches.* — Kali fällt aus salpetersaurem Platinoxyd die erste Hälfte des Oxyds als reines Hydrat, dann die andere Hälfte als heller braunes basisches Doppelsalz. BERZELIUS.

Platin und Natrium.

A. *Platin-Natrium.* — Verhält sich wie Platinkalium. H. DAVY.

B. *Platinoxydul-Natron.* — Zersetzt man Einfach-Chlorplatin durch überschüssiges Natron, so löst sich ein Theil des Oxyduls im Natron auf. Aus der farblosen Auflösung schlägt Salpetersäure ein weifses, sehr voluminoses Oxydul nieder, welches an der Sonne bläulichgrau, in der [755] Wärme dunkelschwarz wird, beim Erhitzen 15 Proc. Sauerstoffgas liefert, und sich vor dem Trocknen in überschüssiger Salpetersäure ohne Farbe löslich zeigt. VAUQUELIN.

C. *Platinoxyd-Natron.* — Aus dem klaren wässrigen Gemisch von Zweifach-Chlorplatin und kohlensaurem Natron setzt sich im Sonnenlichte oder bei 100° in einigen Tagen Platinoxyd-Natron als ein röthlichgelber, theils pulvriger, theils krystallischer Niederschlag ab. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 180). Wendet man die Lösungen der beiden Salze möglichst concentrirt an, kocht das Gemisch bis zur Trockne ein, und

wäscht mit Wasser aus, so ist der Niederschlag dichter und mehr ochergelb. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 21).

			WEISS u. DÖBEREINER.
NaO	31,2	7,25	7,44
$3PtO^2$	345	80,20	79,99
6HO	54	12,55	12,50
$NaO,3PtO^2 + 6 Aq$	430,2	100,00	99,93

Gibt beim Glühen erst Wasser, dann Sauerstoffgas und lässt einen schwarzen Rückstand, aus welchem sich das Natron durch Wasser ausziehen lässt. Das zurückbleibende schwarze Pulver scheint ein Gemenge von Platin und Platinoxyd zu sein; wenigstens zieht Salzsäure Oxyd aus. — Ameisensäure verwandelt das Platinoxyd-Natron in der Wärme unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung von ameisensaurem Natron in Platinmohr (III, 716). Erwärmte wässrige Kleesäure löst das Platinoxydnatron unter Kohlensäurebildung zu einer dunkeln Flüssigkeit auf, die beim Erkalten erst grün, dann dunkelblau wird, und kupferrothe Nadeln von kleesaurem Platinoxydul absetzt. Essigsäure entzieht dem Platinoxydnatron alles Natron mit wenig Platinoxyd, und lässt reines ochergelbes Platinoxydhydrat. Verdünnte Salpetersäure löst es leicht und vollständig auf, zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die mit salpetersaurer Silberlösung einen gelben, in Salpetersäure löslichen Niederschlag erzeugt. W. DÖBEREINER. Verdünnte Sauerstoffsäuren entziehen ihm das Natron, ohne Platinoxyd zu lösen; dem dichteren ochergelben entzieht selbst concentrirte Salpetersäure blofs das Natron. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.

D. Mit dem von E. DAVY dargestellten Platinoxydul (III, 720) gibt Borax ein schwarzes Glas, was sich später durch Reduction des Platins entfärbt.

E. *Schwefel-Platinnatrium.* — 1. Schmelzt man Platinsalmiak mit gleichviel Schwefel und geglühtem kohlensauren Natron, so erhält man eine Masse, welche sich, unter Abscheidung eines Theils des Schwefelplatins, in Wasser mit sehr dunkelrother Farbe löst. — 2. Durch Hydrothion gefälltes Schwefelplatin löst sich in wässrigem Einfach-Schwefelnatrium mit rother Farbe. VAUQUELIN.

[756] F. *Schwefligsaures Platinoxydul-Natron.* — a. $3(NaO,SO^2) + PtO,SO^2$. — 1. Man fällt schwefligsaures Platinoxydul durch kohlensaures Natron. — 2. Man leitet durch wässriges Zweifach-Chlorplatin schwefligsaures Gas bis zur völligen Sättigung, fügt kohlensaures Natron hinzu, und wäscht den voluminosen weifsen Niederschlag mit Wasser aus. — In troknem Zustande weifses amorphes Pulver, in feuchtem mit einem Stich ins Gelbe; bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als weifser Firniss. Verhält sich, in Wasser gelöst, gegen Pflanzenfarben neutral. LITTON u. SCHNEDERMANN (*Ann. Pharm.* 42, 316).

Bei 200° getrocknet.			LITTON u. SCHNEDERMANN.
3NaO	93,6	28,48	28,14
PtO	107	32,56	31,87
$4SO^2$	128	38,96	39,24
$3(NaO,SO^2) + PtO,SO^2$	328,6	100,00	99,25

Das bei 100° getrocknete Salz verliert bei 200° 3,90 bis 4,16 bis 4,28 Wasser, ungefähr = $1\frac{1}{2}$ At. Ueber 240° wird es dunkler, zersetzt sich aber erst bei anhaltendem Glühen vollständig, wobei Platin mit schwefelsaurem und schwefligsaurem [?] Natron bleibt. — Chlor, durch die wässrige Lösung des Salzes geleitet, wirkt zersetzend. Säuren lösen es unter Entwicklung der schwefligen Säure; aus der Lösung in Salzsäure fällt Ammoniak das grüne Einfach-Chlorplatinammoniak von Magnus; die dunkle Lösung in Schwefelsäure hält schwefelsaures Natron und schwefelsaures Platinoxydul, welches bei hinreichender Concentration metallisches Platin absetzt. Die Lösung des Salzes in wässrigem Cyankalium lässt beim Abdampfen Krystalle von Einfach-Cyanplatinkalium. Die Lösung des Salzes in Wasser wird nicht durch Hydrothion und Hydrothionammoniak gefällt, aufser bei Zusatz einer Säure, welche das Salz zersetzt, und langsam in der Kälte, sogleich in der Wärme, eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit und Absatz von Schwefelplatin veranlasst. In kochendem wässrigen Hydrothion-Ammoniak oder -Kali löst sich das Salz allmälig, worauf bei Säurezusatz Schwefelplatin niederfällt. Kochendes Kali oder Natron wirkt nicht zersetzend auf das Salz. — Dasselbe löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, so dass es sich beim Erkalten trübt. Kochsalz fällt es daraus in weifsen Flocken; ähnlich, aber schwächer fällend, wirken Salmiak, salzsaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd. Das Salz löst sich nicht in Kochsalzlösung und Weingeist. Litton u. Schnedermann.

b. $NaO,SO^2 + PtO,SO^2$. — Löst man das Salz a nur in soviel verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, als zur Lösung nöthig ist, und verdunstet die Flüssigkeit in gelinder Wärme, so scheidet sich unter Entweichen von schwefliger Säure ein gelbliches Pulver aus, welches mit wenig kaltem [757] Wasser gewaschen wird. — Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer Lackmus schwach röthenden Flüssigkeit, die durch Kochsalz nicht gefällt wird, und sich übrigens wie die von Salz a verhält. Litton u. Schnedermann.

Bei 100° getrocknet.			Litton u. Schnedermann.
NaO	31,2	14,78	15,17
PtO	107	50,66	50,13
$2SO^2$	64	30,30	30,22
HO	9	4,26	
$NaO,SO^2 + PtO,SO^2 + Aq$	211,2	100,00	

G. *Schwefelsaures Platinoxyd-Natron; basisch.* — Wird wie das entsprechende Kalisalz (III, 757) erhalten. Enthält 84,16 Proc. Platinoxyd, 7,11 schwefelsaures Natron und 8,73 Wasser. E. Davy.

H. *Zweifach-Iodplatinnatrium.* — Durch Lösen des Zweifach-Iodplatins in wässrigem Iodnatrium. Bleigraue gestreifte Nadeln, zerfliefslich, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. Lassaigne.

I. *Zweifach-Bromplatinnatrium.* — Wie das Kaliumsalz dargestellt. Luftbeständige, leicht in Wasser und Weingeist lösliche dunkelrothe Säulen. Bonsdorff (*Pogg.* 19, 343; 33, 61).

	Trocken.			Krystallisirt.		Bonsdorff.
NaBr	101,6	28,43	NaBr	101,6	24,70	25,55
Pt	99	27,70	Pt	99	24,06	23,70
2Br	156,8	43,87	2Br	156,8	38,11	37,11
			6HO	54	13,13	13,64
$NaBr,PtBr^2$	357,4	100,00	+ 6 Aq	411,4	100,00	100,00

K. *Einfach-Chlorplatinnatrium.* — Wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. — Roth, nicht krystallisirbar; löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. MAGNUS.

L. *Zweifach-Chlorplatinnatrium.* — Wässriges Zweifach-Chlorplatin, mit Kochsalz versetzt und abgedampft, liefert die gewässerte Verbindung in morgenrothen Säulen und Tafeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen ihr Wasser verlieren und das trockne Salz als pomeranzengelbes Pulver lassen. Dieses bläht sich in stärkerer Hitze auf, zersetzt sich aber nur in heftiger vollständig, ein Gemenge von Chlornatrium und Platin lassend. VAUQUELIN. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Aus der wässrigen Lösung fällt Salmiak Platinsalmiak, während Kochsalz gelöst bleibt. Aetzendes oder kohlensaures Kali oder Natron gibt mit der Lösung einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Alkali's wieder löst. MUSSIN-PUSCHKIN (*Crell. Ann.* 1800, 1, 91).

	Trocken.			Krystallisirt.		BERZELIUS.	VAUQUELIN.
NaCl	58,6	25,66	NaCl	58,6	20,75		
Pt	99	43,35	Pt	99	35,06	80,75	80
2Cl	70,8	30,99	2Cl	70,8	25,07		
			6HO	54	19,12	19,25	20
$NaCl,PtCl^2$	228,4	100,00	+ 6 Aq	282,4	100,00	100,00	100

[758] Fügt man zu wässrigem Zweifach-Chlorplatin, welches keine freie Salzsäure hält, soviel Natron, dass die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt, und lässt freiwillig verdunsten, so bilden sich luftbeständige braungelbe und perlglänzende graue Blättchen, Lackmus nicht röthend, leicht, mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich. Dieselben verlieren bei gelindem Erwärmen, unter gelber Färbung, 15 Proc. Wasser; beim Glühen lassen sie, aufser Chlornatrium, 20 Proc. Platin. VAUQUELIN.

M. *Zweifach-Fluorplatinnatrium.* — Gummiartig, dunkelbraun, zerfällt mit Wasser in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz. BERZELIUS.

N. *Salpetersaures Platinoxyd-Natron; basisch.* — Fällt beim Versetzen des salpetersauren Platinoxyds mit Natron nach dem, zuerst sich abscheidenden, reinen Hydrat nieder. Wird beim Trocknen weifs. BERZELIUS.

Platin und Baryum.

A. *Platin-Baryum.* — Platin schmilzt mit gleichviel Baryum vor dem Knallgasgebläse zu einem bronzefarbenen Metall zusammen, welches in 24 Stunden zu einem röthlichen Pulver zerfällt. CLARKE (*Gilb.* 62, 372).

B. *Platinoxyd-Baryt.* — Fällt bei starker Uebersättigung eines Platinoxydsalzes mit Baryt nieder. Hellgelbes Pulver, welches beim Glühen in ein Gemenge von Platin und Baryt zerfällt. BERZELIUS (*Lehrb.*)

— Die salzsaure Platinlösung verhält sich gegen Baryt im Dunkeln und im Lichte, wie gegen Kalk, und liefert eine der HERSCHEL'schen ganz ähnliche Verbindung. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.

C. *Schwefelsaurer Platinoxyd-Baryt.* — Salzsaurer Baryt erzeugt in schwefelsaurem Platinoxyd einen braunen, geschmacklosen Niederschlag, welcher in der Glühhitze blofs Wasser entwickelt; nicht durch Alkalien zersetzbar ist; sich in erhitzter Schwefelsäure oder Salpetersalzsäure, aber nicht in Wasser und kochender Salz- oder Salpeter-Säure löst. E. DAVY. — Mischt man salzsaures Platinoxyd mit salzsaurem Baryt und fügt Schwefelsäure hinzu, so fällt mit dem schwefelsauren Baryt alles Platinoxyd nieder. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 14, 376).

D. *Zweifach-Iodplatinbaryum.* — Dem Natriumsalze ähnlich, etwas weniger zerfliefslich. LASSAIGNE.

E. *Zweifach-Bromplatinbaryum.* — Rothe Säulen, in trockner Luft beständig. BONSDORFF.

F. *Zweifach-Chlorplatinbaryum.* — 1. Man lässt ein Gemisch von salzsaurem Platinoxyd und überschüssigem salzsauren Baryt freiwillig verdunsten, zieht die gebildeten Krystalle mit wenig kaltem Wasser aus, wobei der zugleich krystallisirte salzsaure Baryt gröfstentheils zurückbleibt, lässt die Lösung verdunsten, zieht nochmals mit kaltem Wasser aus, und lässt wieder verdunsten. BONSDORFF. — 2. Man übersättigt salzsaures Platinoxyd mit Barytwasser, oder kocht [759] es mit kohlensaurem Baryt, und verdunstet das Filtrat (welches bei Anwendung von Barytwasser zuerst noch kohlensauren Baryt absetzt) an der Luft zum Krystallisiren. BERZELIUS (*Lehrb.*)

Luftbeständige, wasserhaltende rhombische Säulen mit Winkeln der Seitenkanten = 107 und 73°. BONSDORFF. Hellgelb BERZELIUS, pomeranzengelb BONSDORFF. Sie verwittern bei 70° zu einem undurchsichtigen Pulver, welches erst in stärkerer Hitze den Rest des Wassers verliert. Beim Glühen bleibt Platin mit Chlorbaryum. BONSDORFF. (*Pogg.* 17, 250).

Trocken.			Krystallisirt.			BONSDORFF.
BaCl	104	37,98	BaCl	104	33,57	33,56
Pt	99	36,16	$PtCl^2$	169,8	54,81	52,48
2Cl	70,8	25,86	4HO	36	11,62	13,96
$BaCl,PtCl^2$	273,8	100,00	+4Aq	309,8	100,00	100,00

Kocht man salzsaures Platinoxyd mit kohlensaurem Baryt, so entsteht ein schweres, pomeranzengelbes, leicht in Wasser lösliches Pulver, welches beim Glühen erst Wasser entwickelt und sich dann zersetzt. BERZELIUS (*Lehrb.*)

Platin und Strontium.

A. *Platinoxyd-Strontian.* — Wie Platinoxyd-Baryt.

B. *Zweifach-Chlorplatinstrontium.* — Wird wie das Baryumsalz nach (1) dargestellt. Rhombische Säulen mit Winkeln der Seitenkanten von ungefähr 93 und 87°; oft feinstrahlige Masse. Luftbeständig, in der Wärme verwitternd, höchst leicht in Wasser löslich. BONSDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		Bonsdorff.
SrCl	79,4	31,86	SrCl	79,4	24,72	24,64
Pt	99	39,73	$PtCl^2$	169,8	52,86	52,52
2Cl	70,8	28,41	8HO	72	22,42	22,84
$SrCl,PtCl^2$	249,2	100,00	+8Aq	321,2	100,00	100,00

Der kohlensaure Strontian fällt, gleich dem kohlensauren Baryt, aus salzsaurem Platinoxyd beim Kochen ein ähnliches pomeranzengelbes pulvriges basisches Salz. Berzelius.

Platin und Calcium.

A. *Platinoxyd-Kalk.* — Herschel's *Niederschlag.* — Wässriges Zweifach-Chlorplatin lässt sich im Dunkeln mit überschüssigem Kalkwasser ohne alle Fällung mischen. Das Gemisch setzt im Dunkeln nur nach sehr langer Zeit einige Flocken ab, dann nichts mehr. Aber im Sonnenlicht wird es sogleich milchig und gibt einen reichlichen weifsen pulvrigen, sich schnell absetzenden Niederschlag. Bei zu wenig Kalk ist er blassgelb. Wie das farblose, wirkt das violette Licht, aber nicht das rothe oder gelbe; so bleibt das Gemisch klar, wenn es in einer Röhre in einem mit schwefelsaurer Rosentinctur oder mit einer gelben Flüssigkeit gefüllten Gefäfse dem Sonnenlichte dargeboten wird. Herschel. (*Phil. Mag. J.* 1, 58; auch *Schw.* 65, 262; auch *Ann. Pharm.* 3, 317). — Der Niederschlag ist gelbweifs. Fr. Döbereiner. [760]

$CaCl+CaO,2PtO^2+7Aq$?			a, 1	b, 1		a, 2	b, 2
2Ca	40	10,63	9,04	9,06	CaO	12,664	12,68
2Pt	198	52,60	53,02	53,70	Pt	53,023	62,38
5O	40	10,63	10,45	10,49	O	8,637	
Cl	35,4	9,40	9,37	9,35	Cl	9,368	9,35
7HO	63	16,74	17,65	17,37	HO	17,650	17,37
	376,4	100,00	99,53	99,97		101,342	101,78

a, 2 ist die ursprüngliche Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung von Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 18); b, 2 die von Fr. Döbereiner (*Ann. Pharm.* 14, 252). Diese sind unter a, 1 und b, 1 so berechnet worden, dass sie mit der vorstehenden Berechnung verglichen werden können.

Die Verbindung verliert bei starkem Rothglühen im bedeckten Tiegel 25 Proc. an Wasser und Sauerstoff, und verwandelt sich in ein dunkelviolettes Pulver, welches sich mit Wasser stark erhitzt, und aus welchem Salpetersäure den Kalk und das Chlorcalcium zieht, dunkelviolettes Platinoxydul (III, 719—720) zurücklassend. W. Döbereiner (*Pogg.* 28, 180). — Salzsäure löst die Verbindung leicht auf. Salpetersäure löst sie im frischen Zustande völlig, im trocknen unter Zurücklassung von etwas Platinoxyd; mit dieser Lösung gibt salpetersaures Silberoxyd einen pomeranzgelben, nicht in unterschwefligsauren Alkalien löslichen Niederschlag. Herschel. Die Verbindung löst sich in der kleinsten Menge von Salpetersäure, und hierzu gefügter Salmiak fängt erst nach einigen Stunden an, Platinsalmiak zu fällen, was mehrere Tage fortdauert. Fr. Weiss u. Fr. Döbereiner.

B. *Zweifach-Bromplatincalcium.* — Luftbeständige, scharlachrothe Säulen. Bonsdorff.

C. *Zweifach-Chlorplatincalcium.* — Bei freiwilligem Verdunsten eines wässrigen Gemisches von Zweifach-Chlorplatin und nicht über-

schüssigem Chlorcalcium erhält man blofs Dendriten nebst braungelber gallertartiger Masse; hält aber das Gemisch überschüssiges Chlorcalcium und wird es bei gelinder Wärme verdunstet, so liefert es deutliche Krystalle, die auf Papier von den zerfliefsenden Krystallen des salzsauren Kalks befreit werden. — Kleine, schwach geschobene Säulen mit nur wenig schief aufgesetzten Endflächen, wohl isomorph mit dem Strontiumsalze. Beim Erhitzen zerfallen sie unter Verlust des Krystallwassers zu einem gelben Pulver, welches an der Luft wieder sein Wasser aufnimmt. BONSDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
CaCl	55,4	24,60	CaCl	55,4	18,64	19,45 *
Pt	99	43,96	Pt	99	33,31	32,69
2Cl	70,8	31,44	2Cl	70,8	23,82	24,10
			8HO	72	24,23	24,76
CaCl,PtCl²	225,2	100,00	+8Aq	297,2	100,00	100,00

* Diese Zahl soll wohl heifsen: 18,45.

[761] **Platin und Magnium.**

A. *Zweifach-Bromplatinmagnium.* — Wasserhaltende, ziemlich luftbeständige, dunkelscharlachrothe Säulen. BONSDORFF.

B. *Zweifach-Chlorplatinmagnium.* — Die wässrige Lösung der beiden Chlormetalle liefert beim freiwilligen Verdunsten luftbeständige, röthlichgelbe, regelmäfsig 6-seitige Säulen (von einem stumpfen Rhomboeder mit beinahe 130° abzuleiten), und zu seidenglänzenden Büscheln vereinigte Nadeln. Dieselben verlieren von ihrem 6 At. Wasser beim Erhitzen 4 At., und zerfallen zu einem gelbbraunen Pulver, welches an der Luft bald wieder das verlorne Wasser anzieht und damit die frühere Färbung erhält, und welches sich in Wasser unter Wärmeentwicklung löst. BONSDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
MgCl	47,4	21,82	MgCl	47,4	17,48	18,08
Pt	99	45,58	PtCl²	169,8	62,61	61,09
2Cl	70,8	32,60	6HO	54	19,91	20,83
MgCl,PtCl²	217,2	100,00	+6Aq	271,2	100,00	100,00

Beim Kochen des salzsauren Platinoxyds mit kohlensaurer Bittererde entsteht ein pomeranzengelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches beim Glühen ein Gemenge von Platin und Bittererde lässt. BERZELIUS.

Platin und Alumium.

Schwefelsaure Platinoxyd-Alaunerde. — Salzsaure Alaunerde erzeugt in schwefelsaurem Platinoxyd einen braunen, gallertartigen Niederschlag, welcher zu einem luftbeständigen, schwarzen, glänzenden Pulver austrocknet, welches in der Glühhitze blofs Wasser, gegen 27 Procent betragend, entwickelt, und nicht in Wasser und in kalten Mineralsäuren, höchst wenig in erhitzten löslich ist. E. DAVY.

Platin und Silicium.

A. *Silicium-Platin.* — 1. Silicium, für sich im Platintiegel geglüht, verbindet sich nicht mit dessen Masse; reducirt man aber Fluor-

siliciumkalium durch Kalium, so dringt das Silicium da in den Tiegel tief ein, wo ihn das Kalium berührt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220). — 2. Platin ist zwischen Kohlenpulver, nicht zwischen Lampenrufs, in starkem Essenfeuer schmelzbar, wobei es aus der Kohle ½ Proc. Silicium aufnimmt. BOUSSINGAULT, BERZELIUS. — 3. Platinblech, zwischen Kohlenstaub 4 Stunden lang einem, keine Schmelzung bewirkenden, Essenfeuer ausgesetzt, wird ebenfalls mit Silicium durchdrungen und matt. BOUSSINGAULT. — Die Verbindung ist grauweifs, hart, von körnigem Bruche, schwer zu schneiden und zu feilen; ritzt Platin und Eisen, und lässt sich durch rasches Abkühlen nicht härten; (2) hat ein spec. Gewicht von 20,5 BOUSSINGAULT, von 18,3 BERZELIUS, (3) [762] von 17,5 bis 18,0 BOUSSINGAULT. Berstet in der Kälte bald unter dem Hammer, ist in der Glühhitze völlig spröde. — Lässt sich weder durch Erhitzen beim Zutritt von Luft, noch durch Cämentation mit Braunstein wieder ductil machen. Löst sich in Salpetersalzsäure schwieriger als Platin, unter Abscheidung einer dicken Rinde von gallertartiger Kieselerde, welche, durch Abdampfen und Aufnahme in Wasser vollständig erhalten, 1 Procent beträgt. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 16, 5). Hieraus wird es erklärlich, wie PRECHTL (*Gilb.* 58, 112) das Platin im starken Essenfeuer schmelzbar fand, aber ein Korn von 17,7 spec. Gewicht erhielt, welches, besonders in der Hitze, nicht wohl malleabel war.

B. *Zweifach-Fluorsiliciumplatin.* — Die gelbe Lösung des Platinoxydhydrats in Kieselflusssäure trocknet zu einem gelbbraunen Gummi ein, das beim Wiederauflösen in Wasser etwas braunes ***basisches Salz*** zurücklässt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 201).

C. Das Platinoxydul von E. DAVY (III, 720) gibt, mit Glaspulver geschmolzen, ein dunkelbraunes Glas.

⌈Ein Gemenge von 1 Th. gepulvertem Platinschwamm und 3 Th. eines Flusses, der aus 3 Th. Mennige, 1 Th. Sand, ½ Th. geschmolzenem Borax dargestellt ist, wird in Sèvres gebraucht, um auf Porcellan eine graue Farbe hervorzubringen. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* 25, 342). W.⌉

Platin und Scheel.

A. *Scheel-Platin.* — Leicht zerbröckelndes Gemisch. DE LUYARD.

B. *Dreifach-Schwefelscheel-Zweifach-Schwefelplatin.* — $PtS^2, 2WS^3$. — Wässriges Dreifach-Schwefelscheelkalium gibt mit Platinoxydsalzen eine tief dunkelrothe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag absetzt. BERZELIUS.

Platin und Molybdän.

A. *Molybdän-Platin.* — Gleiche Theile geben einen harten, spröden, ungestalteten Klumpen, der auf dem Bruche dicht, hellgrau und metallglänzend ist; 4 Th. Platin auf 1 Molybdän bilden ein hartes, sprödes, blaugraues Gemisch, von körnigem Bruche. HJELM.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelplatin.* — $PtS^2, 2MoS^3$. — Schwarzbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdän-Zweifach-Schwefelplatin.* — $PtS^2, 2MoS^4$. — Dunkelrother Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 286).

Platin und Vanad.

Vanad-Platin. — Bei öfterem Glühen von Vanad-Präparaten im Platintiegel erhält dieser leicht einen dünnen Ueberzug von Vanadplatin, ohne Aenderung von Glanz und Farbe; aber beim Glühen an der Luft bedeckt er sich mit geschmolzener Vanadsäure, welche die weitere Oxydation des legirten Vanads hindert. Daher muss man die beim Glühen erzeugte Vanadsäure durch Kali wegnehmen, wieder an der Luft glühen, [763] wieder mit Kali behandeln und so 5 bis 6mal, um den Tiegel rein zu erhalten Berzelius.

Platin und Chrom.

Chromsaures Platinoxyd. — Chromsaures Kali erzeugt in salzsaurem Platinoxyd einen dunkelrothen, beim Trocknen ziegelroth werdenden Niederschlag. Thomson.

Platin und Mangan.

A. *Zweifach-Bromplatinmangan.* — Dunkelrothe 6seitige Säulen, welche mit dem Magniumsalze isomorph zu sein scheinen; in trocknerer Luft haltbar, in feuchterer zerfliefsend. Bonsdorff.

B. *Zweifach-Chlorplatinmangan.* — Bereitung und Krystallform, wie bei dem Magniumsalze. Dunkler gelb, zerfällt beim Verjagen seines Krystallwassers zu einem blasscitronengelben Pulver. Bonsdorff.

	Trocken.			Krystallisirt.		Bonsdorff.
MnCl	63,4	27,19	MnCl	63,4	22,08	23,02
Pt	99	42,45	$PtCl^2$	169,8	59,12	58,63
2Cl	70,8	30,36	6HO	54	18,80	18,35
$MnCl,PtCl^2$	233,2	100,00	+6Aq	287,2	100,00	100,00

Platin und Arsen.

A. *Arsen-Platin.* — 100 Th. schwammiges Platin, mit überschüssigem Arsen erhitzt, liefern unter lebhafter Feuerentwicklung 173,5 Arsenplatin. Beim Erhitzen von Platin mit arseniger Säure und kohlensaurem Natron bildet sich Arsenplatin und arsensaures Natron. Arsenige oder Arsen-Säure, für sich mit Platin erhitzt, zeigen keine Einwirkung. Gehlen. Auch in Platinfolie eingewickeltes Arsen gibt vor dem Löthrohr lebhaftes Feuer. Murray (*Edinb. phil. J.* 4, 202). — Das Gemisch ist spröde und leichtflüssig. — An der Luft längere Zeit immer stärker erhitzt, so dass es nicht zum Schmelzen kommt, verwandelt es sich unter allmäliger Verbrennung des Arsens in poroses, bearbeitbares Platin.

B. *Arsensaures Platinoxyd.* — Arsensaures Natron erzeugt mit salpetersaurem Platinoxyd einen hellbraunen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Thomson.

C. *Dreifach-Schwefelsarsen-Zweifach-Schwefelplatin.* — Der erst dunkelgelbe Niederschlag wird allmälig dunkelbraun und nach dem Trocknen schwarz, von dunkelbraunem Pulver. Er verliert bei der Destillation einen Theil des Operments, schmilzt und gesteht dann beim Erkalten zu einer schwarzen Masse, von glasigem Bruche und grauem metallischen Pulver; in der Weifsglühhitze entwickelt die Verbindung

noch mehr Operment und schrumpft zu einem heller gefärbten porosen Klumpen zusammen, der noch Schwefel und Arsen [764] hält, und vor dem Löthrohre leicht schmilzt. BERZELIUS (*Pogg*. 7, 150).

D. *Fünffach-Schwefelarsen-Zweifach-Schwefelplatin*. — Sowohl das drittel-, als das halb-saure Fünffach-Schwefelarsennatrium gibt mit wässrigem Zweifach-Chlorplatin eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich allmälig dunkelbraun färbt und durch Eisenvitriol unter Fällung eines braunschwarzen Stoffes entfärbt wird. BERZELIUS.

Mischt man Zweifach-Chlorplatin mit wässriger arseniger Säure, dann mit wenig Ammoniak, so entsteht ein gelber, sich bald lauggrün färbender Niederschlag, welcher beim Erhitzen ein Sublimat von Salmiak und arseniger Säure gibt und Platin lässt. SIMON. (*Pogg*. 40, 441).

Platin und Antimon.

Platin-Antimon. — 1 Th. Platinschwamm vereinigt sich mit 2 Antimonpulver leicht und unter lebhaftem Erglühen, und schmilzt damit bei stärkerem Erhitzen zu einem hellstahlgrauen, spröden, feinkörnigen Gemisch zusammen. GEHLEN. Auch beim Einwickeln von Antimon in dünnes Platinblech und Erhitzen vor dem Löthrohr erhält man lebhaftes Feuer. MURRAY. — Das Gemisch verliert sein Antimon beim Erhitzen an der Luft fast vollständig, und lässt hämmerbares Platin. FOX (*Ann. Phil.* 13, 467).

Platin und Tellur.

Zweifach-Schwefeltellur-Zweifach-Schwefelplatin. — $3PtS^2, 2TeS^2$. — Zweifach-Schwefeltellurkalium gibt mit wässrigem Zweifach-Chlorplatin ein dunkelgelbes Gemisch, welches erst nach einigen Tagen das Schwefelsalz in durchscheinenden, dunkelblauen Flocken fallen lässt, die nach dem Trocknen schwarz erscheinen. BERZELIUS.

Platin und Wismuth.

Platin-Wismuth. — 1 Th. Platinschwamm, mit 2 Wismuth erhitzt, verbindet sich leicht, aber ohne Feuerentwicklung zu einem bläulichgrauen, spröden, leichtflüssigen Metall von blättrigem Bruche. GEHLEN. Bei ruhigem Schmelzen trennen sich beide Metalle unvollkommen ihrem spec. Gewicht nach. Bei starkem Glühen des Gemisches an der Luft verbrennt das meiste Wismuth zu verglastem Oxyd, bis der Rückstand nicht mehr schmelzbar ist.

Platin und Zink.

A. *Platin-Zink*. — 1 Th. Platinschwamm verbindet sich mit $1^1/_2$ bis 2 Zink noch vor dem Glühen unter lebhafter, bis zur Explosion steigender Feuerentwicklung. GEHLEN, FOX. Vor dem Löthrohr gibt das in Platinfolie eingewickelte Zink von allen Metallen das lebhafteste Feuer. MURRAY. — Die Verbindung ist bläulichweifs, sehr hart, leicht schmelzbar. Das Platin wird durch $^1/_4$ Zink und das Zink wird durch $^1/_{20}$ Platin spröde. [765] Das Gemisch, an der Luft geglüht, verliert den gröfsten Theil des Zinks durch Oxydation, bis es aufhört, schmelzbar zu sein.

Das schwarze Pulver, welches bleibt, wenn man die Legirung von 1 Th. Platin und 4 Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, ist kein reines Platin, sondern hält noch 31 Proc. Zink; beim Glühen an der Luft nimmt sein Gewicht um 3 Proc. zu. BOUSSINGAULT (*Ann Chim. Phys.* 53, 444).

B. *Zweifach-Iodplatinzink.* — Undeutlich krystallisirende, zerfliefsliche Salzmasse von schrumpfendem Geschmack. LASSAIGNE.

C. *Zweifach-Bromplatinzink.* — Luftbeständige, hochrothe, 6seitige Säulen, mit den Flächen des Rhomboeders beendigt, und zu Büscheln vereinigte Nadeln; mit dem folgenden Chlorsalz E, so wie mit den entsprechenden Brom- und Chlor-Salzen des Magniums und Mangans isomorph. BONSDORFF.

D. *Einfach-Chlorplatinzink.* — Man fällt die Lösung des Platins in überschüssiger Salpetersalzsäure nur theilweise durch Zink, so dass die Lösung blasser gelb erscheint, und dampft das Filtrat ab. Zuerst entstehen Krystalle von D, dann von E. Wirkt das Zink kürzere Zeit ein, so erhält man vorzüglich Krystalle von E; wirkt es ein, bis neben dem Platin ein gelbliches Pulver niederfällt, und kocht man aus, und filtrirt, so schiefst vorzugsweise D an. — Kleine, glänzende, hellgelbe, ziemlich harte Krystalle. — Sie färben sich beim Erhitzen im Glasrohr ohne Wasserverlust dunkelorange, dann braungelb; bei stärkerem Feuer zerfallen sie unter vorhergehender hüpfender Bewegung in Chlor, Platin und Chlorzink. — Sie werden durch Schwefelsäure wenig angegriffen. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem, daraus durch Erkälten oder Weingeistzusatz abscheidbar. Die wässrige Lösung gibt mit Hydrothionammoniak einen braunen Niederschlag, mit salzsaurem Halb-Chlorkupfer einen schön gelben, mit salpetersaurem Silberoxyd einen schmutzig fleischrothen. HÜNEFELD (*Schw.* 60, 197).

			Oder:			HÜNEFELD.
ZnCl	67,4	33,40	Zn	32	15,86	16,0
Pt	99	49,06	Pt	99	49,06	47,8
Cl	35,4	17,54	2Cl	70,8	35,08	34,6
ZnCl,PtCl	201,8	100,00		201,8	100,00	98,4

E. *Zweifach-Chlorplatinzink.* — 1. Man verfährt, wie bei D angegeben ist, und lässt das Zink kürzere Zeit einwirken. Das zuerst krystallisirende Salz D trennt man vom später anschiefsenden Salz E durch Weingeist, welcher letzteres löst. HÜNEFELD. — 2. Concentrirte Lösungen des Zweifach-Chlorplatins und Chlorzinks mischen sich unter starker Wärmeentwicklung, und setzen sogleich Krystalle des Chlorsalzes ab. BONSDORFF.

Grofse pomeranzengelbe Säulen von der Form des Zirkons, [766] von pomeranzengelbem Pulver und schrumpfendem Geschmack, HÜNEFELD; isomorph mit den entsprechenden Salzen des Magniums und Mangans, BONSDORFF. — Die Krystalle werden beim Erhitzen unter Verlust des Wassers braun, dann grau, liefern beim Glühen Chlorgas und sublimirtes Chlorzink, und lassen Platin. Sie werden durch Schwefelsäure leicht zersetzt, unter Entwicklung von Salzsäure und Chlor. Sie zerfliefsen an der Luft (nach BONSDORFF nicht), und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Die wässrige Lösung gibt mit Hydrothionammoniak einen braunen, mit salzsaurem Halb-Chlorkupfer und salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag. HÜNEFELD.

	Trocken.			Krystallisirt.		Hünefeld.
ZnCl	67,4	28,41	Zn	32	10,99	10,76
Pt	99	41,74	Pt	99	34,00	33,34
2Cl	70,8	29,85	3Cl	106,2	36,47	35,26
			6HO	54	18,54	
$ZnCl,PtCl^2$	237,2	100,00	+ 6Aq	291,2	100,00	

Platin und Kadmium.

A. *Platin-Kadmium.* — Durch Erhitzen des Platins mit überschüssigem Kadmium, bis der Ueberschuss desselben verdampft ist. Fast silberweifs, sehr spröde, sehr feinkörnig, strengflüssig. Enthält 46,02 (1 At.) Platin auf 53,98 (2 At.) Kadmium. Stromeyer.

B. *Zweifach-Chlorplatinkadmium.* — Bereitung und Form der gewässerten Krystalle, wie beim Magniumsalze; Farbe dunkler gelb. Bonsdorff.

Platin und Zinn.

A. *Platin-Zinn.* — 1 Th. Platinschwamm, mit 2 Zinnfeile erhitzt, liefert unter heftigem rothen Erglühen ein zinnweifses, sprödes Metall von blättrigem Gefüge. Gehlen. Rollt man Stanniol mit feinem Platinblech zusammen, und erhitzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, so erfolgt die Verbindung mit einer Art von Explosion. Clarke (*Ann. Phil.* 14, 329 u. 470), Murray (*Edinb. Phil. J.* 4, 202). — Gleiche Theile bilden ein dunkelgefärbtes, hartes, sprödes, ziemlich schmelzbares Gemisch von grobem Korne. 12 Th. Zinn auf 1 Platin sind etwas streckbar.

Der in salzsaurem Platinoxyd durch salzsaures Zinnoxydul erzeugte Niederschlag ist vielleicht eine Verbindung von Zinnsäure mit Platinoxydul. Fischer (*Schw.* 56, 361).

B. *Einfach-Chlorplatin-Einfach-Chlorzinn.* — a. *Mit mehr Zinn.* — Satt roth. Löst sich nur wenig in Wasser, mit lebhaft rother Farbe; wird durch mehr Wasser in Salzsäure und ein schokoladebraunes Pulver zersetzt, welches neben Einfach-Chlorplatin-Einfach-Chlorzinn auch Zinnoxydul hält, und welches beim Uebergiefsen mit Ammoniak schwarze Krystallkörner liefert, beim Erhitzen, gleich Zunder, zu Zinnoxyd und Platin verbrennend. Kane. — b. *Mit weniger Zinn.* — [767] Grünbraun, krystallisch, sehr zerfliefslich; wird durch gröfsere Wassermengen in ein Gemenge von Zinnoxyd und Platinoxyd [Oxydul?] zersetzt. Kane (*Phil. Mag. J.* 7, 399; auch *J. pr. Chem.* 7, 135).

Platin und Blei.

Platin-Blei. — Schmelzendes Blei, in einen Platintiegel gegossen, löst etwas Platin auf. Berzelius. In Platinfolie gewickeltes Blei zeigt beim Erhitzen Feuer. Murray. — 1 Th. Platinschwamm vereinigt sich in der Rothglühhitze mit 2,7 Blei ohne Feuerentwicklung zu einer leichtflüssigen Verbindung von der Farbe des Wismuths, unter dem Hammer bald zerberstend, von fasrigem Bruche. Die Verbindung von 1 Th. Platin und 2 Blei ist etwas spröder. Gehlen. Das Gemisch zu gleichen Theilen ist purpurfarben, streifig, hart, spröde, von körnigem Bruche, sich an der Luft verändernd. — Durch Glühen dieser Gemische

an der Luft lässt sich nur ein Theil des Blei's vom Platin trennen, bis nämlich das Gemisch aufhört, schmelzbar zu sein.

Platin und Eisen.

A. *Platin-Eisen*. — Gleiche Gewichte Eisen und Platin liefern vor dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Funkensprühen ein glänzendes, sehr dehnbares und hartes, kaum von der Feile angreifbares Gemisch. Gleiche Maafse beider Metalle geben ein sprödes Korn. Clarke. Die Verbindung erfolgt nicht im gewöhnlichen Feuer. Lewis, Gehlen. — Eine Legirung von 99 Th. Eisen und 1 Platin wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Schönbein (*Pogg.* 43, 17).

Löst man gleichviel Eisen und Platin in Salpetersalzsäure, verjagt durch Verdampfen die überschüssige Säure, fällt mit Ammoniak, und reducirt den gewaschenen Niederschlag in einem Strom von Wasserstoffgas bei schwachem Rothglühen, so erhält man ein Gemisch aus Eisen und Platin, welches sich an der Luft rasch entzündet. Bringt man dieses bei abgehaltener Luft, so dass keine Entzündung eintritt, in Salzsäure, welche einen Theil des Eisens unter Wasserstoffgasentwicklung löst, und wäscht mit Wasser, so bleibt ein schwarzes schweres Pulver, 80,1 Proc. Platin auf 19,9 Eisen (durch kochende Salpetersäure auszuziehen), nebst einer Spur Feuchtigkeit, aber keinen Wasserstoff haltend. Dasselbe entflammt sich an der Luft noch lange vor dem Glühen, bisweilen unter Funkensprühen; bisweilen pflanzt sich die an der heifseren Stelle eingeleitete Entzündung allmälig durch die Masse fort, wie bei Zunder, mit rothem Lichte; nach dem Verbrennen hat das Pulver um 1 Proc. zugenommen. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 53, 441).

B. *Kohlenstoff-Platin-Eisen*. — a. *Mit Stahl*. — α. 9 Th. Platin auf 2 Stahl: Vollkommene Legirung, die an [768] der Luft nicht matt wird, von 15,88 spec. Gewicht. — β. 1 Th. Platin auf 1 Stahl: Sehr politurfähig, nicht matt werdend, von sehr krystallischer Oberfläche und 9,862 spec. Gewicht. — γ. 1 Platin auf 8 Stahl: Fein damascirte Legirung. — δ. 1 Platin auf 10 Stahl: Von 8,1 spec. Gewicht. — ε. 1 Platin auf 67 Stahl: Zu schneidenden Instrumenten am besten passend. — ζ. 1 Platin auf 100 Stahl: Von gleicher Oberfläche und schönem Bruche; zwar nicht so hart, wie der silberhaltige Stahl, aber viel zäher; daher in manchen Fällen vorzugsweise anwendbar. Faraday u. Stodart (*Gilb.* 66, 196; 72, 225). — η. 1 Platin auf 200 Stahl: Damascirte, zu Rasirmessern sehr taugliche Legirung. Bréant. — Mit wenig Platin legirter Stahl löst sich bei weitem rascher in verdünnter Schwefelsäure, als reiner. Diese schnellere Löslichkeit wird schon durch $^1/_{400}$ Platin hervorgebracht und ist am stärksten bei $^1/_{200}$ bis $^1/_{100}$ Platin. Bei $^1/_{40}$ Platin nimmt sie bedeutend ab; mit $^1/_2$ Platin legirter Stahl löst sich nicht schneller, als reiner, und die Verbindung von 2 Th. Stahl und 9 Platin wird gar nicht mehr angegriffen. Dasselbe Verhalten zeigen diese Legirungen gegen andere verdünnte Säuren. Faraday u. Stodart (*Ann. Chim. Phys.* 21, 67). Vergl. (III, 192, Mitte).

Löst man die Verbindung von 100 Stahl mit 1 Platin (oder einem andern nicht in Salpetersäure löslichen Metalle) in verdünnter Schwefelsäure, und behandelt das Ungelöste, welches Platin, Eisen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, mit kochender Salpetersäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand. Dieser verpufft bei 200° gelinde und mit schwachem Licht; zersetzt sich aber bei allmä-

ligem Erhitzen ohne Verpuffung; er löst sich in Salpetersalzsäure, welche dann viel Platin und wenig Eisen enthält. FARADAY u. STODART.

b. *Mit Gusseisen* gibt Platin ein dunkles, dehnbares, sehr hartes Metallgemisch. LEWIS.

C. *Zweifach-Iodplatineisen.* — Die blutrothe Lösung des Zweifach-Iodplatins in wässrigem Einfach-Iodeisen lässt beim Verdunsten im Vacuum eine nicht krystallische, zerfliefsliche Masse. Die wässrige Lösung setzt an der Luft Eisenoxyd ab, und verwandelt sich in eine kermesinrothe Lösung von Zweifach-Iodplatin in Anderthalb-Chloreisen. LASSAIGNE.

D. *Zweifach-Chlorplatineisen.* — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes, wie die des Magniumsalzes; das Abdampfen wird am besten unter der Evaporationsglocke vorgenommen. Die dunkelgelben Krystalle bedecken sich an der Luft mit rothbraunem Pulver, und ihre wässrige Lösung setzt dasselbe an der Luft ab. BONSDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF.
FeCl	63,4	27,19	FeCl	63,4	22,08	21,32
Pt	99	42,45	$PtCl^2$	169,8	59,12	60,45
2 Cl	70,8	30,36	6 HO	54	18,80	18,23
$FeCl,PtCl^2$	233,2	100,00	+ 6 Aq	287,2	100,00	100,00

Platin und Kobalt.

Zweifach-Chlorplatinkobalt. — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes, wie die des Magniumsalzes; Farbe etwas dunkler gelb. BONSDORFF.

[769] Platin und Nickel.

A. *Platin-Nickel.* — Gleiche Theile beider Metalle vereinigen sich auf einer durch Sauerstoffgas in Flamme gesetzten Kohle rasch zu einem blassgelbweifsen, sehr politurfähigen, völlig dehnbaren Gemisch, von der Schmelzbarkeit des Kupfers, dessen magnetische Kraft der des Nickels gleich ist. LAMPADIUS.

B. *Zweifach-Chlorplatinnickel.* — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes wie die des Magniumsalzes; Farbe grüngelb. BONSDORFF.

Platin und Kupfer,

A. *Platin-Kupfer.* — Die Verbindung erfolgt erst in der Weifsglühhitze. — Gleiche Gewichte Platin und Kupfer geben vor dem Knallgasgebläse ein blassgelbes, in Farbe und spec. Gewicht dem Golde ähnliches, dehnbares, leicht von der Feile anzugreifendes, an der Luft nicht anlaufendes Gemisch. CLARKE. — Ein Gemisch von 26 Th. Kupfer und 1 Platin ist geschmeidig, rosenroth, von feinkörnigem Bruche.

B. *Zweifach-Chlorplatinkupfer.* — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes wie die des Magniumsalzes. Die blass olivengrünen Krystalle lassen sich am besten unter der Evaporationsglocke erhalten; aber bei zu langem Verweilen darin verwittern sie unter grüngrauer Färbung. Sie halten sich in erwärmter Winterluft, zerfliefsen aber in der Sommerluft. BONSDORFF.

C. *Platin-Kupfer-Zink.* — 7 Th. Platin mit 16 Th. Kupfer in der Weifsglühhitze unter einer Decke von Borax und Kohle zusammengeschmolzen, dann, nach der Entfernung des Tiegels aus dem Feuer, mit 1 Th. Zink durch Umrühren vereinigt; liefert ein goldfarbiges, höchst streckbares, nicht rostendes, nur durch kochende Salpetersäure angreifbares Gemisch. COOPER. Schon eine Spur Eisen macht es wenig geschmeidig. — Andere Vorschriften: 1 Th. Platin, 6 Kupfer, 1 Messing und 1 Zink; oder: 2 Th. Platin, 2 Silber, 12 Kupfer, 1 Messing, 1 Zink. BURLE (*J. Chim. med.* 8, 557).

Platin und Quecksilber.

Platin-Amalgam. — Geschmiedetes Platin nimmt in der Kälte das Quecksilber selbst in 6 Jahren nicht an; beim Erhitzen erhält es einen Ueberzug von Quecksilber, der sich leicht abwischen lässt. DANIELL. — 1. Man reibt Platinschwamm mit Quecksilber zusammen. BÖTTGER wendet einen erwärmten Mörser an; DANIELL fügt beim Reiben Wasser hinzu, am besten Essigsäure haltendes, welches die Amalgamation beschleunigt. — 2. Man bringt in concentrirtes salzsaures Platinoxyd Natriumamalgam ($^1/_{100}$ Natrium haltend). Hierbei entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas, und bei zu grofser Concentration scheidet sich Platin für sich als zartes schwarzes Pulver ab. BÖTTGER. — 3. Man reibt 2 Maafse, mit Wasser [770] zu einem Brei angemachten, Platinsalmiak mit ungefähr 1 Maafs Natriumamalgam zusammen. Der Platinsalmiak schwärzt sich unter zischender Entwicklung von Ammoniak- [und Wasserstoff-] Gas; nach beendigter Gasentwicklung ist das Amalgam gebildet, welches mit Wasser durch Decanthiren gewaschen wird. BÖTTGER. — Das nach (1) erhaltene Amalgam ist fest, wenn das Platin vorschlägt, salbenartig weich bei vorschlagendem Quecksilber. Es verliert erst in starker Rothglühhitze das Quecksilber, wo das Platin fein zertheilt und blasig, DANIELL (*Schw.* 33, 110), wenn jedoch während des Glühens Druck angewandt wird, bearbeitbar zurückbleibt. MUSSIN-PUSCHKIN (*A. Gehl.* 3, 453). Zum Ueberziehen des Kupfers, Silbers und Goldes mit Platin anwendbar (*Gilb.* 24, 402).

Das nach (2 oder 3) erhaltene Amalgam, welches als ein dickflüssiger Brei erscheint, im Uhrglase über einer einfachen Weingeistlampe erhitzt, lässt unter Kochen eine graue, zusammenhängende Masse; diese nach dem Abkühlen gepulvert und wieder über Weingeist geglüht, lässt ein schwarzes mattes Pulver, welches auch nach längerem Erhitzen noch $^1/_{13}$ Quecksilber hält. Dasselbe zeigt nach mehrstündigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure (die selbst in 24 Stunden fast gar kein Quecksilber entzieht), Waschen mit Wasser und Trocknen die entzündenden Wirkungen des Platins auf Wasserstoffgas und Weingeist in hohem Maafse, seines Gehaltes an Quecksilber ungeachtet, welches bei stärkerem Glühen entweicht, graues zusammengesintertes Platin lassend, welches Wasserstoffgas nicht mehr entzündet. Das schwarze Pulver löst sich nicht in kalter, aber in warmer Salpetersalzsäure. — Digerirt man das Platinamalgam, statt es zu erhitzen, sogleich mit oft erneuerter Salpetersäure, so bleibt ein schwarzes Pulver, mit wenigen glänzenden Theilen reinen Platins gemengt, welches in der Kälte mit Luft gemengtes Wasserstoffgas nicht entzündet, aber in der Wärme darin unter Knistern und Funkensprühen erglüht, und sich unter Entzündung des Gases in Platinschwamm verwandelt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 278).

Kalomel löst sich in erwärmtem wässrigen Zweifach-Chlorplatin, bei dessen Erkalten, nicht weiter untersuchte, Krystalle entstehen. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 353). — Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit wässrigem Zweifach-Chlorplatin einen braunen pulvrigen Niederschlag, welcher bei gelindem Erhitzen ein Sublimat von Kalomel gibt und Platinoxydul lässt. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

Platin und Silber.

Platin-Silber. — Das Silber wird durch Aufnahme von Platin weniger weiſs, weniger streckbar und härter; bei ruhigem Schmelzen der Legirung setzt sich ein platinreicheres Gemisch zu Boden. Erhitztes Vitriolöl nimmt das Silber auf mit Zurücklassung des Platins. D'Arcet. Salpetersäure löst mit dem Silber immer etwas Platin auf.

Beim Vermischen von möglichst neutralem salzsauren Platinoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein gelber Niederschlag, der eine Verbindung von Chlorsilber mit basisch-salzsaurem Platinoxyd [oder Zweifach-Chlorplatin?] zu sein scheint, der beim Glühen Chlor entwickelt und Platin mit Chlorsilber lässt, und der an Salzsäure alles Platin abtritt, während das Chlorsilber bleibt. Vauquelin. — Der Niederschlag ist käsig und gelb, nach dem Waschen schmutzigweiſs; er tritt an Ammoniak bloſs einen Theil des Chlorsilbers ab, während ein gelbes Gemisch von Platinsalmiak und Chlorsilber bleibt; aus diesem zieht kochendes Wasser zuerst reinen [771] Platinsalmiak, später zugleich etwas Chlorsilber; nach dem Glühen tritt er an Ammoniak alles Chlorsilber ab. Herberger (*Repert.* 55, 210).

Platin und Gold.

Platin-Gold. — a. 7 Th. Platin auf 3 Gold: Im stärksten Essenfeuer unschmelzbar: Die Gemische mit mehr Gold sind darin schmelzbar. Prinsep. — b. 2 Th. Platin auf 1 Gold: Spröde. Clarke. — c. 1 Th. Platin auf 1 Gold: Sehr dehnbar, fast von der Farbe des Goldes. Clarke. — d. 1 Th. Platin auf 9,6 Gold. Von der Farbe des Goldes und vom spec. Gew. des Platins. Clarke (*Gilb.* 62, 269). — e. 1 Th. Platin auf 11 Gold: Grauweiſs, wie schmutzig gewordenes Silber. Hatchett.

Fernere Verbindung des Platins.

Mit Palladium.

ZWEIUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

PALLADIUM.

Auſser den (III, 696) erwähnten Abhandlungen:

Wollaston. *Phil. Transact.* 1804, 419; auch *A. Gehl.* 5, 175. — *Phil. Transact.* 1805, 316; auch *N. Gehl.* 1, 231.
Chenevix. *Phil. Transact.* 1803, 4; auch *A. Gehl.* 1, 174.
Vauquelin. *Ann. Chim.* 88, 167; auch *Schw.* 12, 265; auch *A. Tr.* 24, 1, 273.
Berzelius. *Schw.* 7, 66. — *Pogg.* 13, 454.
Fischer. *Schw.* 51, 192.

Geschichte. Von Wollaston 1803 entdeckt und untersucht. Die Behauptung von Chenevix, es sei eine Verbindung von Platin und Quecksilber, wurde von Val. Rose u. Gehlen (*A. Gehl.* 1, 529), von Trommsdorff (*A. Gehl.* 2, 238) und Wollaston als unrichtig erwiesen. Berzelius lehrte das Palladiumoxyd und viele andre Verbindungen des Palladiums kennen.

Vorkommen. 1. In einzelnen Körnern von reinem Palladium mit den Körnern des Platinerzes aus Brasilien gemengt. WOLLASTON (*Phil. Transact.* 1809, 1, 89; auch *Gilb.* 36, 303). Auch zu Tilkerode findet sich gediegen Palladium, mit Gold und Selenblei gemengt (früher für Selenpalladium gehalten), BENNECKE, RIENECKER u. ZINKEN (*Pogg.* 16, 491), G. ROSE (*Pogg.* 55, 329). — 2. Im Platinerze von Südamerika (in dem von Peru zu $^1/_{200}$, WOLLASTON), Domingo (*Schw.* 1, 364) und vom Ural (III, 698). — 3. In Verbindung mit Gold in einem Goldsande von Zacotinga und Condonga in Brasilien, der mit Eisenglanz gemengt ist. CLOUD (*Gilb.* 36, 310; auch *Schw.* 1, 370); JOHNSON u. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 11, 309). Das Palladium beträgt darin 5 bis 6 Proc. COCK. — 4. In [772] Verbindung mit viel Gold und wenig Silber in dem, *Oro pudre* genannten, Erze aus der Capitania Porpez in Südamerika; 10 Proc. betragend. BERZELIUS (*Pogg.* 35, 514).

Darstellung. — 1. Aus dem Platinerze: (III, 699, Nr. 3 u. 9; III, 700, Nr. 14; III, 703, Nr. 16; III, 706, Nr. 14—16; III, 708, Nr. 8.

2. Aus dem Palladium haltenden Golde aus Brasilien. Man schmelzt den Goldstaub mit gleich viel Silber und einer gewissen Menge von Salpeter, durch welchen erdige Stoffe und die meisten unedlen Metalle, als Schlacke, entfernt werden, giefst die Legirung in Stangen aus, schmelzt diese im Graphittiegel noch mit gleich viel Silber unter Umrühren zusammen, so dass das Gold im Gemisch ungefähr $^1/_4$ beträgt, körnt die Legirung sehr fein, indem man sie durch ein eisernes Sieb in Wasser giefst, erwärmt die Granalien mit gleich viel Salpetersäure und gleich viel Wasser in einer Porcellanschale, so lange Einwirkung erfolgt, giefst ab und kocht das rückständige Gold mit reiner Salpetersäure, welche $^2/_5$ der angewandten Granalien beträgt, noch 2 Stunden lang aus, worauf es mit heifsem Wasser gewaschen, getrocknet und eingeschmolzen wird. Aus den erhaltenen salpetersauren Flüssigkeiten fällt man das Silber durch Kochsalz. Man schlägt aus der übrigen Flüssigkeit in hölzernen Gefäfsen durch Zink das Palladium und Kupfer nieder, löst das schwarze Pulver in Salpetersäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, wobei etwas Platin, Eisen und Blei ungelöst zu bleiben pflegen, und übersättigt das, Palladium und Kupfer haltende, Filtrat sehr schwach mit Salzsäure, wodurch das meiste Palladium als gelbes Einfach-Chlorpallad-Ammoniak gefällt wird, welches man mit kaltem Wasser wäscht und durch Glühen in reines Palladium verwandelt. Aus der salzsauren Lösung lässt sich durch Eisen der Rest des Palladiums mit sämmtlichem Kupfer fällen. JOHNSON (*J. pr. Chem.* 11, 309). COCK (*Phil. Mag. J.* 23, 16 auch *Ann. Pharm.* 49, 236; auch *J. pr. Chem.* 30, 20).

Das Palladium bleibt beim Glühen des Cyanpalladiums oder Chlorpallad-Ammoniaks als eine graue schwammige Masse. Um es schmiedbar zu machen, hat man es entweder im Sauerstoffgasgebläse zu schmelzen, oder nach folgender Weise zu schweifsen: Man schmelzt es mit Schwefel zusammen, schmelzt das Schwefelpalladium zur Reinigung im offnen Tiegel mit Borax und etwas Salpeter, nimmt es aus dem Tiegel, setzt es auf einem Backstein einer schwachen Rothglühhitze aus, wobei es Teigconsistenz erhält, und zu einem 4seitigen oder ovalen, flachen Kuchen gedrückt werden kann, setzt das Rösten, bei welchem der Schwefel langsam als schweflige Säure entweicht, in schwacher Glühhitze so lange fort, bis der Kuchen auf der Oberfläche schwammig wird, und schlägt ihn nach völligem Abkühlen mit einem leichten Hammer, um ihn zu verdichten und die schwammigen Auswüchse fortzuschaffen. Hierauf röstet man wieder anhaltend, und hämmert wieder gelinde kalt, und wiederholt dieses, wozu grofse Ausdauer und Sorgfalt nöthig ist, weil der Kuchen im Anfange starke Schläge nicht erträgt. Endlich ist er fest und platt genug gehämmert, um in einem Walzwerk zu Blech von beliebiger Dünne gestreckt zu werden; doch bleibt dieses immer noch etwas spröde, besonders in der Hitze, wohl von einem kleinen Rückhalt an Schwefel.

WOLLASTON (*Schw.* 57, 81; auch *Pogg.* 16, 166). — Auch nach der von WOLLASTON beim Platin [773] angewandten Methode (III, 711) lässt sich das Palladium schmiedbar machen, doch wird es nicht so ductil, wie Platin. BIEWEND.

Eigenschaften. Krystallisirt in 6seitigen Tafeln, parallel mit den Endflächen leicht spaltbar. G. ROSE. Die Krystalle sind fast mikroskopisch, weifs und stark glänzend, auf den Blättchen von gediegenem Gold aufgewachsen. G. ROSE. Das gediegene Palladium aus Brasilien zeigt faseriges Gefüge, und lässt sich dadurch von den beigemengten Platinkörnern unterscheiden und auslesen. WOLLASTON. — Spec. Gewicht des geschmolzenen 11,04 bei 18°, CLOUD, 11,3 COCK, 11,3 bis 11,8 WOLLASTON, des gehämmerten 11,8 COCK, 11,852 LAMPADIUS, etwas über 12,0 VAUQUELIN, 12,148 LOWRY. — Ductil, jedoch etwas weniger als Platin; lässt sich in dünnes Blech auswalzen. Das aus Schwefelpalladium dargestellte (III, 775) ist in der Kälte ductil, in der Hitze etwas spröde, WOLLASTON; das durch Schweifsen wie beim Platin vereinigte bekommt, kalt gehämmert, leicht Kantenrisse, BIEWEND (*J. pr. Chem.* 23, 248). — Von der Härte des Platins. — Auch in Glanz und Farbe demselben gleich, nur etwas dunkler. Zart vertheiltes Palladium, in Wasser schwebend, lässt das Licht mit blutrother Farbe durchfallen. BIEWEND. — Schmilzt nicht in einem sehr starken Essenfeuer, doch kleben seine Theile so zusammen, dass man es nachher hämmern und strecken kann, VAUQUELIN, COCK; zeigt im Eisenprobirofen anfangende Schmelzung, BIEWEND; schmilzt ungefähr so leicht, wie Stabeisen, BRÉANT. Schmilzt und kocht auf der durch Sauerstoffgas angefachten Kohle. VAUQUELIN.

[Mit Hülfe einer Bunsen'schen Batterie von 600 Paaren brachte DESPRETZ 80 Gr. Palladium mit Leichtigkeit zum Schmelzen. L.]

Verbindungen des Palladiums.

Palladium und Sauerstoff.

A. *Palladiumoxydul.* PdO.

Sonst *Palladiumoxyd.* — *Bildung.* 1. Das blanke Palladium wird an der Luft in dunkler Glühhitze violett, und läuft, wenn dieselbe länger anhält, blau an, erhält aber in höhern Hitzgraden wieder seinen Metallglanz und behält diesen dann beim raschen Abkühlen, z. B. durch Eintauchen in Wasser. BRÉANT. Palladium, durch Reduction des Einfach-Chlorpalladkaliums mit Wasserstoffgas in fein vertheiltem Zustande erhalten, läuft beim Erhitzen in der Luft schön blau an, aber mit einer durch die Waage nicht wahrnehmbaren Gewichtszunahme; Wasserstoffgas hebt die blaue Färbung wieder auf. BERZELIUS. — Bei längerem schwachen Glühen bedeckt sich das Palladium mit einer bröcklichen Rinde von braunem Oxydul, welches aber bei stärkerem Glühen wieder reducirt wird. COCK. Auf einer durch Sauerstoffgas in Flamme gesetzten Kohle oder vor dem Knallgasgebläse bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem rothen Funkensprühen. VAUQUELIN, CLARKE (*Ann. Phil.* 17, 424). — 2. Das Metall wird oxydirt und aufgelöst durch Salpetersäure und Salpetersalzsäure in der Kälte, und schwach durch kochendes Vitriolöl. Das Palladium löst sich viel langsamer in reiner Salpetersäure, als in salpetriger. WOLLASTON. — Reines Palladium löst sich schwierig in Salpetersäure; mit Kupfer oder Silber legirtes leicht; das schwarze Pulver, durch Fällung einer Lösung [774] von Palladium und Kupfer mittelst Zinks erhalten, löst sich sehr leicht in Salpetersäure, und sogar in erhitzter Salz- oder Schwefel-Säure. COCK. — 3. Es oxydirt sich beim Glühen mit Kalihydrat

und Salpeter schwieriger, als die übrigen Platinmetalle, und bildet Oxydul. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man erhitzt salpetersaures Palladiumoxydul bis zum gelinden Glühen, bis die Salpetersäure verjagt ist. — 2. Man erhitzt ein Palladiumoxydulsalz mit kohlensaurem Kali bis zum anfangenden Glühen, und zieht mit Wasser aus.

Eigenschaften. Schwarze, metallglänzende, dem Braunstein ähnliche Stücke, ein schwarzes Pulver gebend. BERZELIUS.

Berechnung nach BERZELIUS.		
Pd	53,3	86,95
O	8	13,05
PdO	61,3	100,00

(PdO = 665,899 + 100 = 765,899. BERZELIUS.)

Zersetzung. Wird durch Glühen, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, zu Metall.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Palladiumoxydulhydrat.* — Man fällt ein wässriges Palladiumoxydulsalz durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron. Aetzendes Alkali fällt ein basisches Salz, welches sich im Ueberschuss des Alkali's zu einer farblosen Flüssigkeit löst. — Dunkelbrauner Niederschlag, welcher bei gelindem Glühen sein Wasser verliert, und erst bei starkem zu Metall reducirt wird. BERZELIUS.

b. Mit Säuren zu *Palladiumoxydulsalzen.* Das trockne Oxydul löst sich schwierig in Säuren auf, so dass längeres Kochen nöthig ist; das Hydrat leicht. Die Salze sind meistens braun und roth. Sie schmecken schrumpfend, nicht metallisch. FISCHER. — Beim Glühen für sich, oder bei gelindem Erwärmen in Wasserstoffgas, liefern sie metallisches Palladium. — Dasselbe wird aus ihren Lösungen durch folgende Stoffe gefällt: Durch Phosphor. FISCHER (*Pogg.* 12, 504). — Durch schweflige Säure, in der Wärme. BERZELIUS. — Durch salpetrigsaures Kali. Auch in Stickgas, aus Luft durch Phosphor erhalten und gewaschen, bedeckt sich Palladiumlösung in 14 Tagen mit einer Metallhaut. FISCHER (*Pogg.* 17, 137 u. 480). — Durch alle Metalle, welche das Silber reduciren. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Palladoxydul in Salzsäure oder in Salpetersäure gelöst ist, und auch die Natur der Metalle macht keinen grofsen Unterschied, mit folgenden Ausnahmen: Wenn durch Zinn ein Theil des Palladiums reducirt ist, so färbt sich die Flüssigkeit durch sich beimischendes Zinnoxydulsalz braun und gibt einen braunen Niederschlag; auch Quecksilber gibt einen braunen Niederschlag, weil das salpetersaure Quecksilberoxydul die Palladoxydulsalze braun fällt. Silber reducirt nicht das Palladium. FISCHER (*Pogg.* 10, 607). — Durch Eisenvitriol. WOLLASTON. Die Fällung erfolgt erst nach einiger Zeit, und bei überschüssiger Säure noch langsamer; das Palladium setzt sich nicht als Pulver ab, sondern überzieht die Wandungen mit einem Metallspiegel; Gränze der Reaction bei 1 Th. Palladium: in 1000 Th. Lösung. FISCHER (*Schw.* 51, 197). — Durch Kochen [775] mit Weingeist. BERZELIUS. — Durch ameisensaures Kali in der Wärme. Das Metall fällt in glänzenden Blättchen nieder. WEISS u. DÖBEREINER.

Phosphorwasserstoffgas fällt Phosphorpalladium. Hierdurch lässt sich das Palladium vom Platin, Rhodium und Iridium scheiden, die nicht dadurch gefällt werden. BÖTTGER (*Beiträge* 2, 117). — Hydrothion und Hydrothionammoniak fällen dunkelbraunes Schwefelpalladium, nicht im überschüssigen Hydrothionammoniak, aber in Salzsäure löslich. Bei 1 Th. Palladium

in 10000 Th. Flüssigkeit gibt Hydrothion noch eine braungelbe Färbung. FISCHER. — Hydriod und Iodkalium fällen schwarzes Iodpalladium. Bei grofser Verdünnung gibt Hydriod zuerst eine dunkelbraunrothe Färbung, und nach einigen Stunden einen schwarzen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit blassroth wird. PLEISCHL (*Schw.* 43, 386). — 1 Th. Iodkalium in 5000 Th. Wasser gelöst, gibt mit salzsaurem Palladiumoxydul sogleich einen schwarzen Niederschlag; bei 50000 Th. Wasser nach einiger Zeit schwarze Flocken; bei 500000 Th. Wasser nichts. BAUMANN (*N. Br. Arch.* 29, 214). — 1 Th. Iodkalium in 400000 Th. Wasser gibt noch eine braune Färbung und nach 20 Stunden braune Flocken. LASSAIGNE. Da die Palladiumsalze nicht durch Bromkalium gefällt werden, so lässt sich dieses aus der vom Iodpalladium abfiltrirten, und durch Hydrothion vom Palladium befreiten Flüssigkeit erhalten. O. HENRY (*J. Pharm.* 28, 216). vgl. L. A. BUCHNER (*Repert.* 78, 8).

Salzsaures Zinnoxydul gibt mit Palladiumoxydulsalzen einen braunschwarzen Niederschlag. WOLLASTON. Eben so wirkt Zinn, nachdem es anfangs metallisches Palladium gefällt hat. Oft geht rothbraune Färbung des Gemisches voraus; der schwarzbraune Niederschlag löst sich in kalter Salzsäure mit blaugrüner Farbe (daher färbt sich saure salzsaure Palladiumlösung mit salzsaurem Zinnoxydul anfangs grün und lässt dann das braune Pulver fallen); warme Salzsäure löst vom Niederschlage blofs das Zinn auf und lässt das Palladium als schwarzes Pulver. Bisweilen fällt das Zinnsalz ein schwarzes Pulver und ein Metallhäutchen. Gränze der Reaction: bei 1 Th. Palladium auf 100000 Th. Flüssigkeit. FISCHER (*Schw.* 51, 197; 53, 113). — Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt anfangs einen braunen Niederschlag, der sich nebst der Flüssigkeit nach einiger Zeit dunkler färbt unter Bildung von Metallhäutchen an den Wandungen und auf der Oberfläche. Bei 1 Th. Palladium auf 100000 Th. Flüssigkeit zeigt sich noch, als Gränze der Reaction, eine gelbe Färbung. FISCHER.

Ueberschüssiges Ammoniak gibt mit den Palladoxydulsalzen ein erst gelbes, dann farbloses klares Gemisch. BERZELIUS. Nur bei Gegenwart von Kupfer erscheint es blau. FISCHER, BERZELIUS. Kleine Mengen von Ammoniak geben mit der salpetersauren Lösung keinen Niederschlag, mit der salzsauren einen reichlichen fleischrothen, von Einfach-Chlorpalladium-Ammoniak, in mehr Ammoniak löslich. Auch die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich in Ammoniak. FISCHER. Kohlensaures Ammoniak verhält sich, wie reines. H. ROSE (*Analyt. Chem.*). Wenn die salzsaure Lösung keine freie Säure hält, so ist ein grofser Ueberschuss von Ammoniak zur Lösung des Niederschlages nöthig. FISCHER. — Kali oder Natron fällt gelbbraunes, gallertartiges basisches Salz, in einem Ueberschuss des Alkali's nach FISCHER mit brauner, nach BERZELIUS ohne Farbe wieder löslich. — Kohlensaures Kali und Natron, so wie Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser verhalten sich ähnlich. FISCHER. Die Lösung in [776] überschüssigem kohlensauren Kali färbt sich beim Kochen dunkel und gibt dann einen braunen Niederschlag; überschüssiges kohlensaures Natron löst nur sehr wenig. H. ROSE. — [In einer spätern Abhandlung (*Pogg.* 71, 431) gibt Fischer an, dass Kali oder Natron in neutralen, wie in sauren Lösungen von salpetersaurem Palladiumoxydul, ein basisches Salz als braunen Niederschlag fällt, im überschüssigen Alkali ist dieses unlöslich, wird es aber damit gekocht, so wird alle Säure ausgezogen und Palladiumoxydul bleibt zurück. In einer kalten Lösung, die einen Ueberschuss von Säure enthält, wird von Alkalien anfangs nichts gefällt; nach einiger Zeit aber erscheint derselbe Niederschlag. Kohlensaure Alkalien bringen in der Kälte in Palladiumoxydullösungen keinen Niederschlag hervor; beim Kochen wird fast alles Palladium als braunes basisches kohlensaures Palladiumoxydul ausgefällt. Eine Lösung von schwefelsaurem Palladiumoxydul verhält sich ebenso, sowohl gegen kaustische als gegen kohlensaure Alkalien. Einfach-Chlorpalladium verhält sich gegen kohlensaure Alkalien auf dieselbe Weise, kaustische Alkalien geben aber einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss beim

Erwärmen zu einer hellbraunen Flüssigkeit löst. — Aetzendes oder kohlensaures Ammoniak verhalten sich durchaus verschieden. In der Lösung des salpetersauren Salzes entsteht ein brauner, im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag; eine beträchtliche Menge Palladium bleibt aber in der farblosen Flüssigkeit aufgelöst. Eine neutrale Lösung des schwefelsauren Salzes wird durch Ammoniak gefällt; der Niederschlag ist im Ueberschuss leicht löslich. In einer Lösung von Einfach-Chlorpalladium erzeugt Ammoniak anfangs einen braunen Niederschlag, dessen Menge beim Zusatz von mehr Ammoniak abnimmt, während er pfirsichblüthfarben wird; noch mehr Ammoniak löst ihn auf, besonders leicht beim Erwärmen. W.] — Phosphorsaures und arsensaures Natron fällt die Palladiumsalze hellgelb. Berzelius. — [Phosphorsaures Natron fällt in Einfach-Chlorpalladiumlösung nach einiger Zeit ein braunes basisches Salz; arsensaures Natron gibt keinen Niederschlag. Fischer. W.]

Kleesaure Alkalien fällen schnell das Palladium als gelbes, faseriges, kleesaures Oxydul; Kleesäure wirkt bei ganz neutralen Lösungen ähnlich, aber zugleich reducirend, so dass nach einiger Zeit eine Metallhaut entsteht. Fischer. Weinsaure und citronsaure Alkalien fällen das neutrale salpetersaure Oxydul hellgelb. Berzelius. Cyankalium oder Cyanquecksilber fällt gelbweifses, gallertartiges Cyanpalladium, bei längerem Stehen weifs werdend, in Salzsäure löslich. Wollaston. — Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt anfangs nichts, aber nach längerer Zeit eine steife Gallerte. H. Rose. Ersteres Salz gibt einen gelbbraunen Niederschlag, Fischer, letzteres einen rothbraunen, Smee. — Gallussäure ist ohne Wirkung. Fischer.

B. *Palladiumoxyd.* PdO^2.

Man übergiefst trocknes Zweifach-Chlorpalladiumkalium nach und nach mit überschüssigem wässrigen ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron, erhitzt bis zum Sieden, und wäscht das gefällte Oxyd gut aus.

Schwarz. — Entwickelt beim Glühen ruhig seinen Sauerstoff. Berzelius.

Berechnung nach Berzelius.

Pd	53,3	76,92
2O	16	23,08
PdO^2	69,3	100,00

($PdO^2 = 665{,}899 + 200 = 865{,}899$. Berzelius.)

Wird beim Erhitzen unter Verlust von Sauerstoff zu Oxydul reducirt. Berzelius.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Palladoxyd-Hydrat.* — Doppelt-Chlorpalladiumkalium löst sich in kaltem wässrigen, ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron fast vollständig, mit dunkelgelbbrauner Farbe auf. Die Lösung, sich selbst überlassen, wird durch Ausscheidung des meisten Oxydhydrats gallertartig, doch bleibt ein Theil Oxyd mit gelber Färbung gelöst; das dunkelgelbbraune Hydrat wird durch Waschen mit kochendem Wasser, ohne dass dieses das anhängende Kali ganz zu entziehen vermöchte, schwarz, unter Verlust eines Theils seines Wassers. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser nebst dem zweiten Atom Sauerstoff mit solcher Heftigkeit, dass es aus der Retorte geschleudert wird. Berzelius.

b. Mit Säuren zu *Palladoxydsalzen*. — Das Hydrat löst sich selbst in noch feuchtem Zustande nur langsam in Säuren, mit gelber Farbe; es löst sich unzersetzt in concentrirter Salzsäure, wobei, wegen noch beigemischten Kali's, Zweifach-Chlorpalladkalium ungelöst bleibt; dagegen [777] entwickelt es mit verdünnter Salzsäure Chlor. Hydrothion reducirt wässriges Zweifach-Chlorpalladium unter Fällung von Schwefel zu Einfach-Chlorpalladium.

Salpetersaures Palladoxydul liefert im Kreise der Volta'schen Säule am +Pol ein Hyperoxyd, dem Silberhyperoxyd ähnlich. FISCHER (*Kastn. Arch.* 16, 218).

Palladium und Kohlenstoff.

Kohlenstoff-Palladium. — a. Palladium, in einem mit Kienrufs gefütterten Tiegel geschmolzen, wird so spröde, dass es in der Glühhitze unter dem Hammer, unter Entwicklung eines weifsen Rauches, zerstäubt. BRÉANT.

b. Palladiumblech, über eine Weingeistflamme gehalten, welche an kein anderes Metall Rufs absetzt, überzieht sich im innern Theile derselben, wo es blofs rothglühend wird, mit Rufs, welcher, von dem Blech abgenommen und verbrannt, Palladium als graues Pulver lässt. Legt man auf den Docht einer eben ausgelöschten Weingeistlampe glühendes schwammiges Palladium, so glüht es (unter Erzeugung von Aethersäure) so lange fort, als noch Weingeist vorhanden ist, und schwillt dabei, unter Bildung blumenkohlartiger Verzweigungen, um das Vielfache seines Volums an. Diese Masse verbrennt dann, vom Docht abgenommen, an der Luft, und lässt ein Skelett von Palladium, von derselben Form, wie der angewandte Palladiumschwamm, aber von 10fachem Volum. Eine ähnliche Palladium haltende Kohle liefert ein in den Docht der ausgelöschten Weingeistlampe gestecktes, glühend gemachtes, Palladiumblech, welches darauf zu glühen fortfährt, so wie später die darauf erzeugte kohlige Masse, nach deren Verbrennung ein Skelett bleibt, und darunter das graue angefressene Blech. WÖHLER (*Pogg.* 3, 71). vgl. H. B. MILLER (*Ann. Phil.* 28, 20), welcher diese Erscheinung von einer Oxydation des Palladiums ableitete.

Palladium und Phosphor.

A. Das Palladium lässt sich mit Phosphor vereinigen.

B. Neutrales salpetersaure Palladoxydul gibt mit phosphorsauren Alkalien einen hellgelben Niederschlag. BERZELIUS. — Wässrige Phosphorsäure, anhaltend mit Palladium gekocht, scheidet beim Erkalten eine glänzende Metallhaut ab, hatte also Palladium gelöst, welches beim Erkalten durch die erzeugte phosphorige Säure wieder reducirt wird. FISCHER.

Palladium und Schwefel.

A. *Schwefel-Palladium.* — 1. Das Metall vereinigt sich in der Hitze mit dem Schwefel unter Erglühen. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt Einfach-Chlorpallad-Ammoniak mit Schwefel. VAUQUELIN. — 3. Man fällt ein Palladoxydulsalz durch Hydrothion, wäscht den Niederschlag schnell auf dem [778] Filter mit kochendem Wasser, und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 65). — Nach (1 u. 2)

bläulichweifs, metallglänzend, sehr hart, von glänzendem, blättrigen Bruche, bei der Schmelzhitze des Silbers schmelzbar. VAUQUELIN. — Nach (3) schwarzbraun.

			FELLENBERG.	BERZELIUS.	VAUQUELIN.
Pd	53,3	76,91	75,65	78	80,6
S	16	23,09	24,35	22	19,4
PdS	69,3	100,00	100,00	100	100,0

Wird beim Rothglühen an der Luft sehr langsam zu basisch-schwefelsaurem Palladiumoxydul, BERZELIUS; bei heftigerem zu reinem Palladium, BERZELIUS, VAUQUELIN. — Liefert, in einem Strom von Chlorgas erhitzt, überdestillirten Chlorschwefel und Einfach-Chlorpalladium, von welchem sich ein Theil mit rosenrother Farbe sublimirt, während der andere als granatrothes Krystallkügelchen zurückbleibt. 100 Th. Schwefelpalladium liefern 127,6 Th. Chlorpalladium. FELLENBERG.

B. *Schwefelsaures Palladoxydul.* — a. *Basisches.* — Durch gelindes Glühen des Schwefelpalladiums an der Luft. — Braunroth, durch stärkere Hitze reducirbar, leicht in Salzsäure löslich. BERZELIUS.

b. *Einfach.* — 1. — Man kocht salpetersaures Palladoxydul mit Schwefelsäure ein. Roth, in Wasser löslich. BERZELIUS — 2. Kaltes Vitriolöl wirkt nicht auf das Palladium, erhitztes, löst es unter Entwicklung schwefliger Säure mit gelbrother Farbe, und die gesättigte Lösung setzt beim Erkalten das neutrale Salz als rothes Pulver ab, welches sich ziemlich leicht, mit gelber Farbe, in Wasser löst. FISCHER. — [Das zusammenhängende, gehämmerte Metall wird von Vitriolöl nicht angegriffen, schwammiges oder pulveriges Palladium löst sich darin beim Erhitzen mit brauner Farbe; bei längerem Erhitzen scheidet sich das Salz als braunes Pulver aus. Ein neutrales Salz kann aber auf diese Weise nicht erhalten werden, da die zum Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure erforderliche Hitze eine Zersetzung bewirkt. FISCHER (*Pogg.* 71, 431). **W.**]

Palladium und Selen.

Selen-Palladium. — Die Verbindung erfolgt leicht und unter Wärmeentwicklung. Grau, nicht schmelzbar, gibt vor dem Löthrohre Selendampf und einen selenhaltigen, grauweifsen, spröden, krystallischen Metallknopf. BERZELIUS.

Palladium und Iod.

A. *Iod-Palladium.* — Ein Palladiumblech, auf dem man in Weingeist gelöstes Iod eintrocknet, schwärzt sich. Unterschied von Platin, was blank bleibt. BERZELIUS. Eben so läuft Palladiumblech im Dampfe des Iods mit Farben an und bräunt sich dann; Erhitzung oder Ammoniak macht es wieder blank. Iod, in einer Glasröhre mit fein vertheiltem Palladium erhitzt, verbindet sich nur unvollständig damit; auch beim Kochen mit Iod und Wasser oder mit Hydriod und Salpetersäure bleibt ein Theil der Palladiumfeile unverändert. LASSAIGNE. — Durch Fällung eines Palladoxydulsalzes mittelst Iodkaliums, Waschen mit kochendem Wasser und 24stündiges Trocknen der schwarzen gallertartigen Flocken im Vacuum erhält man das Iodpalladium als eine schwarze, geschmack- und geruchlose Masse. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 11, 57).

[779]

			Lassaigne.
Pd	53,3	29,73	29,72
J	126	70,27	70,28
PdJ	179,3	100,00	100,00

Das Iodpalladium verliert sein Iod zwischen 300 und 360°. Durch kochendes Kali wird es zersetzt unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers von Palladoxydul. — Es löst sich nicht in Wasser, Weingeist, Aether und wässrigem Hydriod (Unterschied von Platin). Lassaigne.

Gewässertes Iodpalladium. Der durch Iodkalium in Palladsalzen erhaltene Niederschlag hält, wenn er nicht anhaltend im Vacuum, sondern nur an der Luft getrocknet wird, wobei er zu einer schwarzen, leicht zerreiblichen Masse von glattem muschlichen Bruche zusammenschrumpft, 5,05 Proc. (1 At.) Wasser. Lassaigne.

B. *Iodsaures Palladoxydul.* — Iodsäure gibt mit salzsaurem Palladoxydul einen geringern, iodsaures Kali einen stärkern gelblichen Niederschlag. Pleischl.

Palladium und Brom.

A. *Brom-Palladium.* — Palladium, in einem Gemisch von Hydrobrom und Salpetersäure gelöst, liefert beim Abdampfen eine kastanienbraune, nicht in Wasser, aber in wässrigem Hydrobrom lösliche Masse. — Das Brompalladium bildet mit basischen Brommetallen dunkelbraune Salze. Bonsdorff (*Pogg.* 19, 347).

B. *Bromsaures Palladoxydul.* — Das Palladoxydulhydrat löst sich nur sehr wenig in wässriger Bromsäure. Rammelsberg. (*Pogg.* 55, 87).

Palladium und Chlor.

A. *Einfach-Chlorpalladium.* — 1. Man dampft die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure zur Trockne ab und entwässert den Rückstand durch gelindes Erhitzen. Berzelius. — 2. Man erhitzt Schwefelpalladium in einem Strom von Chlorgas. Fellenberg (III, 781). — Nach (1) schwarzbraun; schmilzt in Glasgefäfsen in gelinder Hitze ohne Zersetzung. Beim Schmelzen in Platingefäfsen färbt es sich durch Aufnahme von Einfach-Chlorplatin blaugrün. Berzelius. Nach (2) rosenrothes Sublimat, theils nicht sublimirte granatrothe Krystallmasse. Fellenberg. — [Beim Verdunsten der salzsauren Lösung über Aetzkalk erhält man das Chlorpalladium als rothbraune säulenförmige Krystalle, die, wenn sie frei von Salpetersäure sind, vollkommen trocken bleiben. Fischer. W.]

			Fellenberg.
Pd	53,3	60,09	60,2
Cl	35,4	39,91	39,8
PdCl	88,7	100,00	100,0

Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Chlorgas und Palladium. Berzelius. Wird, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, leicht in Salzsäure und Palladium zersetzt. Fellenberg. — Das Chlorpalladium gibt mit basischen Chlormetallen [780] braune, leicht in Wasser und auch in Weingeist lösliche Chlorsalze.

Wässriges Einfach-Chlorpalladium oder *salzsaures Palladoxydul.* — 1. Das nach (2) bereitete Chlorpalladium löst sich langsam, aber völlig in Wasser, mit dunkelgelbrother Farbe. FELLENBERG. — 2. Das Palladium löst sich bei Luftzutritt allmälig in Salzsäure. FISCHER. — [Gehämmertes Palladium löst sich leicht in Salzsäure, wenn zugleich Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet wird. Wird Salpetersäure hinzugesetzt, so bildet sich zugleich salzsaures und salpetersaures Salz. FISCHER. W.] — 3. Löst man Palladium in Salpetersalzsäure und verjagt den Säureüberschuss durch Abdampfen, so bleibt eine braungelbe Krystallmasse, wenig in Wasser löslich. VAUQUELIN. — Die wässrige Lösung ist gelb, bei Ueberschuss von Salzsäure, welche die Löslichkeit sehr vermehrt, braunroth, VAUQUELIN; die neutrale Lösung ist gelbbraun. FISCHER. — Sie gibt mit ätzendem oder kohlensaurem Kali rothe Flocken, bleibt aber gefärbt, bis beim Erhitzen Alles niederfällt. VAUQUELIN. — Sie wird durch Kalkwasser im Dunkeln nur theilweise gefällt; das Filtrat gibt in der Sonne noch einen Niederschlag, welcher dem Platinniederschlag ähnlich zusammengesetzt zu sein scheint FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 253). — Weingeist fällt aus der Lösung ein schwarzes, pulvriges, basisches Salz [Metall?], während das saure mit brauner Farbe gelöst bleibt. FISCHER.

B. *Palladoxydul-Einfach-Chlorpalladium* oder *basisch salzsaures Palladoxydul.* — Bei wiederholtem Abdampfen des wässrigen Einfach-Chlorpalladiums entweicht etwas Salzsäure, und es fällt basisches Salz als ein dunkelrosenrothes, in Wasser unlösliches Pulver nieder. BERZELIUS. — Dampft man die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums bei gelinder Wärme zur Trockne ab, so löst Wasser nur wenig, und das gelbe Filtrat trübt sich bald unter Absatz sämmtlichen Palladiums in Gestalt eines braunen basischen Salzes. FISCHER.

C. *Zweifach-Chlorpalladium.* — Nur in Verbindung mit Wasser oder basischen Chlormetallen bekannt. — Löst man Einfach-Chlorpalladium in concentrirter Salpetersalzsäure, und erwärmt gelinde, so erhält man eine schwarzbraune Lösung, welche mit Chlorkalium einen rothen Niederschlag von Zweifach-Chlorpalladkalium gibt, während Einfach-Chlorpalladkalium gelöst bleibt. — Die Lösung des Palladiums in concentrirter Salpetersalzsäure hält gröfstentheils Oxydul, doch auch etwas Oxyd, so dass beim Zufügen von Chlorkalium Zweifach-Chlorpalladkalium niederfällt. — Auch kann man das getrocknete Oxydhydrat in concentrirter Salzsäure lösen. Wegen des Gehalts des Oxydhydrats an Kali entsteht etwas Zweifach-Chlorpalladkalium, welches ungelöst bleibt. — Braune Flüssigkeit, allmälig, besondes beim Verdünnen oder Abdampfen, Chlor entwickelnd, und sich dadurch in salzsaures Oxydul verwandelnd. BREZELIUS.

Palladium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Palladoxydul.* — Das Palladium löst sich langsamer in reiner Salpetersäure auf, als in salpetriger. WOLLASTON. Die Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam ein, und beladet sich mit salpetriger Säure, ohne Stickoxydgas zu entwickeln; in der Wärme wirkt sie rascher, und lässt Stickoxyd entweichen; es ist [781] viel Säure zur Lösung nöthig. FISCHER. Die dunkelbraune Auflösung trocknet zu einer braunrothen Masse ein. WOLLASTON.. Bei gelindem Glühen bleibt Palladoxydul. BERZELIUS. — Das durch Abdampfen der Lösung zur Trockne erhaltene Salz gibt mit Wasser eine trübe oder sich bald trübende dunkelbraune Lösung, welche allmälig fast

alles Palladium als braunes basisches Salz fallen lässt. Weingeist fällt auch aus dieser Lösung ein schwarzes Pulver. FISCHER.

[B. *Palladoxydul - Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,PdO,HO$. — HUGO MÜLLER hat gefunden, dass die von FEHLING dargestellte Verbindung H, a, β das salzsaure Salz einer der ersten REISET'schen entsprechenden Basis ist, die nach GERHARDTS Betrachtungsweise N^2H^5Pd sein würde und *Bipalladosamin*, oder nach der Bezeichnungsweise von WURTZ *Palladamin* genannt werden kann. (*Privatmittheilung.*) — 1. Man fällt das schwefelsaure Salz E, a mit Barytwasser und verdampft die Lösung bei mäfsiger Wärme zum Krystallisiren. — 2. Durch überschüssiges Silberoxyd wird dem salzsauren Salz H, β schon in der Kälte alles Chlor entzogen; die vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirte Lösung hat einen etwas ammoniakalischen Geruch, der beim Erwärmen bald vollständig verschwindet, während sich etwas Silberoxyd ausscheidet. Beim Erkalten der durch Eindampfen concentrirten Lösung erhält man die Basis in reichlicher Menge krystallisirt. — Farblose, stark glänzende Säulen des 2- u. 1-gliedrigen X-Systems von der Form des Gypses, die sich unzersetzt trocknen lassen und an der Luft nicht zerfliefsen. In Wasser leicht löslich, die Lösung schmeckt und reagirt stark alkalisch und entwickelt auch beim Kochen kein Ammoniak. — Die nach 1 dargestellte Lösung ist weniger beständig, als die nach 2 erhaltene. Sie darf nur bei gelinder Wärme eingedampft und nur möglichst wenig filtrirt werden, weil sie mit dem Papier des Filters einen organischen Körper erzeugt, der eine weitere Zersetzung veranlasst. Die nach 2 dargestellte Lösung scheint ihre gröfsere Beständigkeit einer geringen Menge Silberoxyd zu verdanken, das sie aufgelöst enthält und das sich nur sehr schwierig abscheiden lässt, da es auch in die Krystalle eingeht und nur durch vorsichtig zugesetztes salzsaures Salz ausgeschieden werden kann. — Die Lösung verhält sich wie die eines starken Alkali; an der Luft zieht sie Kohlensäure an; beim Erwärmen mit Salmiaklösung treibt sie das Ammoniak aus, indem das salzsaure Salz der Base entsteht; sie fällt die meisten Metallsalze, mit Kupferoxydlösungen gibt sie einen grünblauen Niederschlag, der von einem Ueberschuss der Base nicht gelöst wird; salpetersaure Silberlösung wird *nicht* gefällt. — Ueber 100° erhitzt färben die Krystalle sich gelb und schmelzen; bei noch höherer Temperatur zersetzen sie sich unter schwacher Verpuffung. — Mit Säuren verbindet sich die Base zu farblosen, säulenförmig krystallisirenden Salzen, die sich zum Theil an der Luft nach längerer Zeit zersetzen, indem Ammoniak entweicht. Wird die Auflösung der Base mit Säuren übersättigt, so färbt sie sich nach einiger Zeit gelb, indem sich das Salz der folgenden Base bildet. Durch Erwärmung wird diese Einwirkung beschleunigt. H. MÜLLER.

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,PdO. — Das gelbe Salz H, b, β wurde von H. MÜLLER als das salzsaure Salz einer der zweiten REISET'schen entsprechenden Base erkannt, die nach GERHARDT NH^2Pd sein, und als *Palladosamin* oder nach WURTZ als *Platiniak* bezeichnet werden müsste. — Man behandelt das gelbe Salz H, b, β mit einer stärkeren Base, z. B. Kali, Kalkerde, Baryt oder Silberoxyd. In starker Kalilauge löst es sich ohne Ammoniakentwicklung, die Flüssigkeit enthält die freie Base neben Chlorkalium. Durch Fällung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser oder durch Behandeln der salzsauren Verbindung H, b, β mit Silberoxyd, bei Gegenwart von Wasser erhält man die reine Lösung der Base. Beim Eindampfen der Lösung in einer Retorte im Wasserbade, oder beim Verdunsten über

Vitriolöl erhält man sie, je nachdem die Verdunstung des Wassers schneller oder langsamer geschehen ist, als gelbbraune, harzartige Masse oder als ochergelbes krystallisches Pulver. Die Lösung ist dunkelgelb, geruchlos, reagirt stark alkalisch, schmeckt herb alkalisch, nicht metallisch; sie lässt sich ohne Zersetzung kochen und eindampfen; Gegenwart organischer Körper bewirkt beim Kochen eine Ausscheidung von metallischem Palladium. Sie verhält sich wie ein starkes Alkali; an der Luft zieht sie ausserordentlich leicht Kohlensäure an; beim Kochen mit Salmiak treibt sie das Ammoniak aus, indem sich das gelbe salzsaure Salz bildet. Eisen-, Kupfer- und Silbersalze werden vollkommen gefällt, ohne dass der Niederschlag durch einen Ueberschuss gelöst wird. — Die trockene Base bleibt bei 100° unverändert, in stärkerer Hitze wird sie unter Erglühen und Verpuffung zersetzt. — Mit Säuren vereinigt sie sich zu meistentheils gelben, in regulären Oktaedern krystallisirenden Salzen. Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff fällen in der Lösung der Base die entsprechenden Salze als gelbe krystallische Niederschläge. H. Müller.

C. *Kohlensaures Palladoxydul-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,PdO,CO^2$. — *Kohlensaures Dipalladosamin.* — Die Lösung des Dipalladosamins zieht aus der Luft Kohlensäure an und trocknet allmälig zu einer krystallischen Masse ein, die mit Säuren stark braust. — Man behandelt das schwefelsaure Salz mit kohlensaurem Baryt oder das salzsaure Salz mit kohlensaurem Silberoxyd. (Im letztern Falle wird das Salz silberhaltig.) Aus der Lösung kann das Salz in säulenförmigen Krystallen erhalten werden. — Die Lösung ist farblos oder schwach gelb, reagirt alkalisch und fällt aus Kupfer- oder Silberlösungen die kohlensauren Salze. Der in Silbersalzen entstehende Niederschlag ist im Ueberschuss etwas löslich. H. Müller.

2N	28
6H	6
Pd	53,3
O	8
CO^2	22

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,PdO,CO^2. — *Kohlensaures Palladosamin.* — Die reine Base zieht sehr begierig Kohlensäure aus der Luft an. Kohlensaures Silberoxyd mit salzsaurem Palladosamin gemengt und mit Wasser angerührt gibt Chlorsilber, und eine Lösung von kohlensaurem Palladosamin; kohlensaurer Baryt gibt in der wässrigen Lösung des schwefelsauren Palladosamins schwefelsauren Baryt und eine Lösung von kohlensaurem Palladosamin. Durch Eindampfen der gelben Lösung erhält man das Salz krystallisirt. — Goldgelbe reguläre Oktaeder und Oktaedersegmente. In Wasser ziemlich leicht löslich; die Lösung ist gelb und reagirt alkalisch. Sie fällt die Baryt-, Kalkerde-, Alaunerde-, Eisen-, Kupfer- und Silbersalze. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit einiger Heftigkeit. H. Müller.

D. *Schwefligsaures Palladoxydul-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,PdO,SO^2$. — *Schwefligsaures Dipalladosamin.* — 1. Man behandelt Dipalladosamin mit wässriger schwefliger Säure. — 2. Eine nicht zu stark verdünnte Lösung von schwefligsaurem Palladosamin gibt mit Ammoniak sogleich einen weifsen Niederschlag. — Kleine farblose, säulenförmige Krystalle; schwer löslich in Wasser, unlöslich in

Weingeist. — Verwandelt sich beim Kochen mit einer stärkeren Säure in ein Palladosaminsalz, indem alle schweflige Säure ausgetrieben wird. H. Müller.

			H. Müller.
2N	28	26,66	27,1
6H	6		
Pd	53,3	41,80	42,15
O	8	6,24	
SO^2	32	25,30	24,92
	127,3	100,00	

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,PdO,SO^2. — *Schwefligsaures Palladosamin.* — Man behandelt die Base oder das kohlensaure Salz mit schwefliger Säure oder kocht das salzsaure Palladosamin längere Zeit mit wässriger schwefliger Säure. Mit Wasser befeuchtetes salzsaures Palladosamin absorbirt schwefligsaures Gas unter Wärmeentwicklung, und verwandelt sich in ein Gemenge von schwefligsaurem Palladosamin und Einfach-Chlorpalladammonium, aus dessen wässriger Lösung sich nach Zusatz von Weingeist zuerst dunkelgelbe Krystalle des ersteren und darauf das letzte Salz abscheidet. $2(NH^3,PdCl) + HO + SO^2 = NH^3,PdO,SO^3 + NH^4Cl,PdCl$. — Dunkelgelbe reguläre Oktaeder; in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in Weingeist.

			H. Müller.
N	14	12,7	
3H	3	2,7	
Pd	53,3	48,3	47,8
O	8	7,3	
SO^2	32	19,0	
	110,3		

Wird zu einer nicht zu stark verdünnten Lösung des Salzes Ammoniak gesetzt, so entsteht sogleich ein weifser krystallischer in Wasser wenig löslicher Niederschlag von schwefligsaurem Diplatosamin. Kali gibt keinen Niederschlag. Wird die Lösung anhaltend mit überschüssiger schwefliger Säure gekocht, so scheidet sich metallisches Palladium aus. Ebenso wirken Weingeist und andere organische Körper. Beim Kochen mit Salpetersäure wird das Salz zerstört unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak und Palladoxydul. — Die Lösung gibt mit salpetersaurer Silberlösung einen weifsen palladhaltigen Niederschlag. H. Müller.

E. *Schwefelsaures Palladoxydulammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — *Schwefelsaures Dipalladosamin.* — Man versetzt die Lösung von schwefelsaurem Palladoxydul mit überschüssigem Ammoniak. Nach einiger Zeit hat sich schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Dipalladosamin gebildet, welche man dadurch trennt, dass man so lange Barytwasser in kleinen Portionen zusetzt, bis das schwefelsaure Ammoniak zersetzt ist. Die Lösung gibt nach dem Eindampfen farblose säulenförmige Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen und mit Salzsäure erwärmt das gelbe salzsaure Palladosamin geben. H. Müller.

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,PdO,SO^3. — *Schwefelsaures Palladosamin.* — 1. Man neutralisirt die Lösung der reinen Base mit Schwefelsäure. — 2. Man zersetzt das chlorwasserstoffsaure Salz (H, b, β) mit schwefelsaurem Silberoxyd. — Dies Salz lässt sich nicht, wie das salz-

saure Salz, durch Behandlung von schwefelsaurem Palladoxydul mit Ammoniak darstellen. — Beim Eindampfen in gelinder Hitze erhält man es in krystallischen Rinden. Es bildet kleine gelbe Oktaeder.

			H. MÜLLER.
N	14	11,8	
3H	3	2,5	
Pd	53,3	45,2	44,4
O	8	6,8	
SO^3	40	34,7	35,1
	118,3		

Die wässrige Lösung wird durch Kochen allmälig zersetzt. Salzsäure oder lösliche Chlormetalle scheiden darin gelbes salzsaures Salz aus. Bei 300° wird das Salz plötzlich mit großer Heftigkeit zersetzt. H. MÜLLER. L.]

F. *Einfachiodpallad-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — *Iodwasserstoffsaures Dipalladosamin.* — 1. Die Lösung von b (NH^3,PdJ) in heifsem concentrirten Ammoniak, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, oder unter fortwährendem Zusatz von Ammoniak verdunstend, liefert weifse Krystalle. — 2. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man die Verbindung b mit Ammoniakgas sättigt, oder auch Iodpalladium, von welchem 179,3 Th. (1 At.) 34,8 Th. (2 At.) Ammoniak unter weifser Färbung aufnehmen. — Die Krystalle verlieren an der Luft schnell Ammoniak unter gelblicher Färbung; auch in verschlossenen Gefäfsen färben sie sich in ½ Jahr gelbroth. FEHLING. [Sie scheinen Säulen des 2- u. 1-gliedrigen Systems zu sein. H. MÜLLER. L.]

	Krystallisirt.		FEHLING.
2N	28	13,13	12,56
6H	6	2,81	2,73
Pd	53,3	24,99	24,77
J	126	59,07	58,64
$2NH^3$,PdJ	213,3	100,00	98,70

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — *Iodwasserstoffsaures Palladosamin.* — Die farblose Lösung des Iodpalladiums in Ammoniak setzt an der Luft pomeranzengelbe Krystalle ab. Säuren, welche den Ueberschuss des Ammoniaks sättigen, fällen ein pomeranzengelbes Pulver von derselben Zusammensetzung. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 11, 62). — Das Einfach-Iodpalladium löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung selbst in verdünntem Ammoniak, bis auf wenige Flocken. Die blassgelbe Lösung, mit Salzsäure oder einer andern Säure versetzt, färbt sich plötzlich dunkel und setzt rothgelbes Pulver ab, welches nach raschem Auswaschen zwischen oft erneuertem Fliefspapier ausgepresst, dann im Vacuum über warmem Sand getrocknet wird. FEHLING. [Es besteht aus regulären Oktaedern. H. MÜLLER. L.] — Die Verbindung gleicht dem mit Iridsalmiak verunreinigten Platinsalmiak. Sie hält sich im trocknen Zustande; aber im feuchten geht sie rasch in eine rothe Krystallmasse von gleicher Zusammensetzung über. Diese Verwandlung fängt oft schon beim Auswaschen an, oder beim Trocknen im Vacuum oder in der Wärme, wenn man nicht zuvor zwischen Papier auspresst, und ist in einigen Tagen beendigt. Auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser, wobei sich nur eine Spur Ammoniak entwickelt, geht die rothgelbe Verbindung in die rothe krytallische über, und das Wasser setzt beim Verdunsten eine

röthliche Materie ab. Kochende Salpetersäure löst die rothgelbe Verbindung unter Entwicklung von Iod zu salpetersaurem Palladoxydul. FEHLING (*Ann. Pharm.* 39, 116).

[782]

		Rothgelb.	FEHLING.
N	14	7,13	7,19
3H	3	1,53	1,57
Pd	53,3	27,15	27,35
J	126	64,19	64,18
NH^3,PdJ	196,3	100,00	100,29

[G. *Einfach - Brompallad - Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — *Bromwasserstoffsaures Dipalladosamin.* — Wird die Verbindung b, α, oder β in Ammoniak gelöst und die Lösung eingedampft, so scheiden sich ansehnliche gut ausgebildete, farblose, gewöhnlich tafelartige Krystalle aus, welche dem 2- u. 1-gliedrigen System angehören. Sie bilden kurze Säulen mit Winkeln von 98°; die Endfläche ist unter einem von 90° wenig abweichenden Winkel aufgesetzt. — Das Salz ist in reiner Luft ziemlich beständig, durch Einfluss von Säuredämpfen verlieren die Krystalle leicht ihren Glanz und werden gelb. Sie verhalten sich im Uebrigen wie das entsprechende salzsaure Salz H, a, β. H. MÜLLER.

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — α. *Rothes.* — Versetzt man eine Lösung von Einfach-Brompalladium mit Ammoniak, einen Ueberschuss vermeidend, so bildet sich nach kurzer Zeit ein krystallischer rosenrother Niederschlag, der in allen Verhältnissen die gröfste Aehnlichkeit mit der Chlorverbindung H, b, α hat. Er besteht aus sehr kleinen Krystallnadeln mit rechtwinklig aufgesetzten Endflächen. In kalten mäfsig concentrirten Säuren unlöslich. Beim Kochen mit vielem Wasser löst es sich, indem es sich in β verwandelt; ebenso verhalten sich Kali- oder Natronlauge und kohlensaures Natron. — Diese Verbindung entspricht vollkommen der grünen Platinverbindung von MAGNUS (III, 740) und kann wie diese als $2NH^3,PdBr + PdBr$ betrachtet werden. H. MÜLLER.

			H. MÜLLER.
2N	28	9,33	
6H	6	2,02	
2Pd	106,6	35,85	35,26
2Br	156,6	52,80	
	277,2		

β. *Gelbes.* — *Bromwasserstoffsaures Palladosamin.* — Versetzt man die wässrige Lösung von Einfach-Brompalladium mit überschüssigem Ammoniak oder löst die rothe Verbindung b, α in Ammoniak, so entsteht eine farblose Lösung, aus welcher durch Bromwasserstoffsäure oder durch Sauerstoffsäuren ein gelber krystallischer Niederschlag gefällt wird, welcher als bromwasserstoffsaures Palladosamin zu betrachten ist. Krystallisirt in sehr kleinen Oktaedern, welche in der Richtung der Axe an einander gereiht sind, so dass sie sich dem blofsen Auge als federförmige Aggregate darstellen. Löst sich in kochendem Wasser; durch anhaltendes Kochen wird die Lösung zersetzt, indem sich ein brauner Körper abscheidet, während Einfach-Brompallad-Ammonium mit dunkelgelber Farbe gelöst bleibt. Wird von Kali und Natron gelöst, ohne in der Kälte Ammoniak zu entwickeln. Wird beim

Erhitzen auf 250° zersetzt, indem metallisches Palladium zurückbleibt. H. MÜLLER. L.⌉

H. *Einfach-Chlorpallad-Ammoniak.* — *Salzsaures Dipalladosamin.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — *α. Trocken.* — 100 Th. der gelben Verbindung H, b, β absorbiren 15,57 bis 16,73 Th. trocknes Ammoniakgas. FEHLING.

β. Gewässert. — 1. 100 Th. der gelben Verbindung H, b, β absorbiren rasch unter weifser Färbung 24,15 bis 24,71 Th. (1 At.) feuchtes Ammoniakgas und sind in 24 Stunden gesättigt. Die rothe Verbindung H, b, α absorbirt das feuchte Ammoniakgas sehr langsam, nimmt selbst in einigen Wochen noch nicht ganz 1 At. Ammoniak auf, und erhält nur eine schmutzige weifse Farbe. — 2 Die Lösung der gelben oder rothen Verbindung in wässrigem Ammoniak, unter öfterm Zusatz von Ammoniak abgedampft, liefert weifse Krystalle, welche ebenfalls $2NH^3$, PdCl, HO sind. FEHLING. — ⌈3. Wird salzsaures Palladoxydul mit Ammoniak versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, so enthält die Lösung dieselbe Verbindung. H. MÜLLER. — Lange, fast rechtwinklig vierseitige Säulen des 2- und 1-gliedrigen X-Systems. H. MÜLLER. L.⌉ — Die weifse Verbindung verliert bei 120° 1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser. Sie löst sich leicht in Wasser; aus dieser Lösung fällen Säuren in einigen Minuten besonders schöne Krystalle der gelben Verbindung H, b, β. FEHLING.

α. Trocken.			β. Gewässert.			FEHLING.
$2NH^3$	34	27,71	$2NH^3$	34	25,82	25,77
PdCl	88,7	72,29	PdCl	88,7	67,35	
			HO	9	6,83	
$2NH^3$,PdCl	122,7	100,00	+Aq	131,7	100,00	

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — *α. Rothes.* — Von VAUQUELIN entdeckt. ⌈Entspricht der von MAGNUS dargestellten grünen Platinverbindung und ist als $2NH^3$,PdCl+PdCl zu betrachten. H. MÜLLER. L.⌉ — 1. Wird bei der Analyse des Platinerzes nach VAUQUELIN erhalten (III, 700, Nr. 14). — 2. Die mäfsig concentrirte Lösung des Einfach-Chlorpalladiums gibt mit schwach überschüssigem Ammoniak denselben rothen Niederschlag. VAUQUELIN, FEHLING. — ⌈Zweifach-Chlorpallad-Salmiak wird beim Uebergiefsen mit Ammoniak mit Heftigkeit zersetzt, indem Stickgas entweicht und Einfach-Chlorpallad-Salmiak entsteht, welcher bei hinreichender Menge von Ammoniak sich in rothes Einfach-Chlorpallad-Ammoniak verwandelt. H. MÜLLER. L.⌉ — Rosenrothe, zarte Schuppen. VAUQUELIN. ⌈Feine Nadeln mit geradwinklig aufgesetzten Endflächen. H. MÜLLER. L.⌉ — Verwandelt sich in feuchtem Zustande bei 100° gröfstentheils in die unter β folgende gelbe Verbindung; behält im trocknen Zustande noch bei 180° seine Farbe, wird aber bei 200° ohne allen Gewichtsverlust gelb, nur blasser, als bei Gegenwart von Wasser. FEHLING. — Schmilzt in stärkerer Hitze, und lässt unter Entwicklung von Salmiak und Chlor [oder wohl Salzsäure und Stickgas] 40 bis 42 Proc. Metall. VAUQUELIN. — Löst sich nicht in kaltem Wasser, FISCHER, FEHLING. Löst sich in kochendem Wasser unter Zersetzung und Rücklassung eines geringen braunen Rückstandes. Dieser hält 64,18 Proc. Palladium und 14,85 Chlor; berechnet man die fehlenden 20,97 Proc. als Ammoniak, so wäre der Rückstand = $Pd^3Cl,3NH^3$, doch war die Analyse mit einer zu kleinen Menge

angestellt, um als sicher zu gelten. Das wässrige Decoct lässt beim Erkalten die folgende gelbe Verbindung anschiefsen, welche sich auch [783] durch Salz- oder Salpeter-Säure fällen lässt, und behält Salmiak gelöst. FEHLING. — Es löst sich in Salzsäure haltendem Wasser langsam in der Kälte, schnell in der Wärme zu Einfach-Chlorpalladammonium. VAUQUELIN. Es löst sich leicht, mit brauner Farbe, in stärkerer Salzsäure und Salpetersäure. FISCHER. Aus der salpetersauren Lösung fällt Ammoniak wieder die rothen Krystalle; die salpetersaure Lösung zur Trockne abgedampft, lässt einen braunrothen, leicht in Wasser löslichen Rückstand, wohl blofs ein Gemenge von salpetersaurem Palladoxydul und Ammoniaksalz. FEHLING. — Es löst sich nur bei längerem Kochen in Ammoniak; hieraus fällen Säuren die gelbe Verbindung. FISCHER. FEHLING (*Ann. Pharm.* 39, 110).

β. *Gelbes.* — *Salzsaures Palladosamin.* — Zuerst von FISCHER erhalten.

1. Man übersättigt wässriges Einfach-Chlorpalladium mit so viel Ammoniak, dass sich der Niederschlag wieder löst, und dampft ab, oder besser, man fügt so viel Salzsäure hinzu, dass die Verbindung niederfällt. Eben so kann man mit der Lösung der rothen Verbindung oder auch des Einfach-Chlorpalladammoniums verfahren. FISCHER. Auch BERZELIUS übersättigt salzsaures Palladoxydul mit Ammoniak; die erst gelbe, sich dann entfärbende Lösung, wird zur Trockne abgedampft; beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser bleibt die gelbe Verbindung. — Wenn man die rothe Verbindung nach (2) bereitet, so gibt die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit beim Zusatz von Salz- oder Salpeter-Säure noch einen Niederschlag der gelben Verbindung. FEHLING. — 2. Die rothe Verbindung geht beim Erwärmen in die gelbe über. (III, 789). FEHLING. — ⌈3. Bildet sich, wenn irgend ein Dipalladosaminsalz mit Salzsäure behandelt wird. H. MÜLLER. L.⌉

Gelbes Pulver, aus feinen Nadeln bestehend, FISCHER; gelb, krystallisch, FEHLING; hellcitronengelbes Krystallmehl, LAMPADIUS; gelbgrün, BERZELIUS. ⌈Kleine reguläre Oktaeder, die gewöhnlich in der Richtung der Axe an einander gereiht sind und auf diese Weise scheinbar nadelförmige Aggregate bilden, die aber immer gebogen und meistens federförmig gruppirt sind. H. MÜLLER. L.⌉

Entwickelt, in einer Retorte erhitzt, zuerst etwas Ammoniak, hierauf Salzsäure und Stickgas, zuletzt Salmiak, während 50 Proc. Palladium bleiben. BERZELIUS. Hierbei wird das Salz erst grün, dann zu grauem Palladium. LAMPADIUS. Löst sich nicht in Wasser; nur schwierig und nur in der Wärme in Salz- oder Salpeter-Säure; leicht in kaltem Ammoniak. FISCHER (*Schw.* 51, 201). Kocht man die Verbindung mit Wasser und kühlt sie dann einige Stunden auf 16° ab, so bleibt 1 Th. derselben in 382 Wasser gelöst. LAMPADIUS. ⌈Bei längerem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. H. MÜLLER. L.⌉ — Löst sich in Salpetersäure zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich wie die salpetersaure Lösung der rothen Verbindung verhält; löst sich viel leichter in Ammoniak, als die rothe Verbindung, und wird daraus durch Säuren wieder gelb gefällt. FEHLING. — ⌈Wird salzsaures Palladosamin in Wasser suspendirt und in die Flüssigkeit Chlorgas geleitet, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Entwicklung von Stickgas ein und unter Mitwirkung der gleichzeitig entwickelten Wärme wird das Salz gelöst. Beim Erkalten scheiden sich nun Krystalle von Zweifach-Chlorpallad-Salmiak aus. Setzt man die Einleitung des Chlors noch lange fort, so wird auch dieses Salz zersetzt

und die Flüssigkeit enthält nun Zweifach-Chlorpallad und Salzsäure. H. Müller. L.⌉

			Fehling.		Berzelius.	Lampadius.
	Rothe und gelbe Verbindung.		Rothe.	Gelbe.	Gelbe.	Gelbe.
N	14	13,24	12,26	13,12		
3H	3	2,84	2,83	3,22		
Pd	53,3	50,43	50,51	50,35	50,00	50,27
Cl	35,4	33,49	32,55	32,83		
NH^3,PdCl	105,7	100,00	98,15	99,52		

[784] I. *Einfach-Chlorpallad-Salmiak* oder *Einfach-Chlorpallad-Ammonium.* — Von Wollaston zuerst erhalten. — 1. Man versetzt salzsaures Palladiumoxydul mit Salmiak und dampft zum Krystallisiren ab. Wollaston. Die Lösung muss überschüssige Salzsäure halten, sonst schiefst blofs ein Gemenge von Salmiak und Chlorpalladium an. Fischer. — 2. Man löst das rothe Einfach-Chlorpallad-Ammoniak in Salzsäure und dampft ab. Fischer. — Auch das Waschwasser des nach (III, 700, Nr. 14) dargestellten rothen Einfach-Chlorpallad-Ammoniaks liefert beim Abdampfen oft diese Krystalle. Vauquelin. — Gelbgrüne 4- und nach Vauquelin auch 6-seitige Säulen und Nadeln, von einem besondern Farbenwechsel. Wollaston. — Leicht in Wasser mit dunkelrother (gelbbrauner, Fischer) Farbe löslich. Löst sich nicht in starkem Weingeist, Wollaston (*A. Gehl.* 5, 186), aber etwas in wasserhaltigem, Fischer.

K. *Zweifach-Chlorpallad-Salmiak* oder *Zweifach-Chlorpallad-Ammonium.* — Man vermischt die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure mit Salmiak, und verdunstet das Gemisch bei gelinder Wärme. Die zurückbleibende Verbindung ist der Kalium-Verbindung ähnlich. und gleich dieser schwierig in Wasser löslich. Berzelius.

⌈L. *Einfach-Fluorpallad-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — *Flusssaures Dipalladosamin.* — Setzt man zu der Lösung von flusssaurem Palladosamin, bevor sich Palladoxydul ausgeschieden hat, Ammoniak, so gibt die Flüssigkeit beim Eindampfen farblose Krystalle von der Form der Bromverbindung, die an der Luft vollkommen unverändert bleiben, Glas aber angreifen. In Wasser leicht löslich. In der Lösung werden durch Salzsäure, Brom- und Iodwasserstoffsäure, in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erwärmen sogleich, die entsprechende Palladosaminsalze ausgeschieden; Flusssäure bringt keinen Niederschlag hervor. H. Müller.

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — *Flusssaures Palladosamin.* — Salzsaures Palladosamin gibt mit wässrigem Fluorsilber Chlorsilber und eine dunkelbraune Lösung, die durch Kali nicht gefällt wird und mit Salzsäure wieder salzsaures Palladosamin gibt; sie ätzt Glas und lässt sich nicht verdampfen, indem sich dabei schwacher Ammoniakgeruch entwickelt und ein brauner pulvriger Körper ausscheidet, der Fluor und Ammoniak-haltendes Palladoxydulhydrat ist. Nach der Ausscheidung desselben enthält die Flüssigkeit flusssaures Bipalladosamin, welches sich unzersetzt weiter eindampfen lässt. — Die Flusssäure hat hiernach zum Palladosamin eine sehr schwache Affinität, aber eine bedeutend stärkere zum Bipalladosamin und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den übrigen Wasserstoffsäuren. H. Müller. L.⌉

M. *Salpetersaures Palladoxydul-Ammoniak.* — Kocht man das

zur Trockne abgedampfte salpetersaure Palladoxydul mit überschüssigem Ammoniak, so scheidet sich die *basische* Verbindung a ab, während die *neutrale* b gelöst bleibt.

a. Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver. — Löst sich leicht in Salzsäure, und liefert beim Verdunsten Krystalle von Einfach-Chlorpallad-Salmiak. Löst sich nur in heifser Salpetersäure. Löst sich nicht in Wasser und selbst kochendem Ammoniak. FISCHER.

b. Lässt sich auch erhalten, indem man zu der sauern salpetersauren Palladlösung in der Wärme so lange Ammoniak fügt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und die grünbraune (farblose, BERZELIUS) Lösung zum Krystallisiren abdampft. Es mischen sich Krystalle von salpetersaurem Ammoniak bei, um so mehr, je saurer die salpetersaure Lösung war, doch sind sie vermöge ihrer Zerfliefslichkeit und leichten Löslichkeit in Wasser leicht zu trennen. — Wasserhelle, glänzende, 4seitige Säulen und Blätter. FISCHER. Bleibt beim Abdampfen zur Trockne in perlglänzenden Schuppen. BERZELIUS. — Schmilzt beim Erhitzen und verpufft schwach mit Lichtentwicklung. — Wird durch Salzsäure zersetzt, welche bald das gelbe Einfach-Chlorpallad-Ammoniak (III, 789) abscheidet. — Löst sich leicht in Wasser. Gibt mit Salpetersäure eine klare gelbe Lösung. Löst sich leicht und ohne Farbe in Ammoniak. Löst sich nicht in Weingeist. FISCHER.

Palladium und Kalium.

A. *Schwefelsaures Palladoxydul-Kali.* — Das Palladium [785] löst sich gleich dem Rhodium in schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali. BERZELIUS.

B. *Einfach-Iodpalladkalium.* — Die weinrothe Lösung des Einfach-Iodpalladiums in wässrigem Iodkalium liefert beim Abdampfen schwarzgraue, zerfliefsliche Würfel. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 11, 61).

C. *Einfach-Brompalladkalium.* — Die gemischte Lösung der beiden Brommetalle liefert beim Verdunsten dunkelbraune, luftbeständige Nadeln mit dunkelbrauner Farbe, in Wasser löslich. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 347).

D. *Einfach-Chlorpalladkalium.* — 1. Man löst Palladium in, mit Salpeter versetzter, Salzsäure. WOLLASTON. — 2. Man befreit die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure durch Abdampfen von der überschüssigen Säure und mischt sie mit wässrigem Chlorkalium. Sind die Lösungen concentrirt, so fällt das Salz sogleich in goldgelben Nadeln nieder; sind sie verdünnter, so krystallisirt es beim Verdunsten. BERZELIUS. 4seitige Säulen, welche bei nach der Richtung der Axe durchfallendem Lichte roth, nach den übrigen Richtungen hellgrün erscheinen. WOLLASTON. Die Krystallform ist dieselbe, wie die des entsprechenden Platinsalzes (III, 758). Die Säulen sind grünbraun, und es lässt sich an ihnen kein Dichroismus wahrnehmen. Sie schmelzen in der Hitze unter einigem Chlorverlust und erstarren beim Erkalten zu Krystallen von derselben Form und Farbe, bei deren Lösen in Wasser aber etwas Palladium bleibt. Sie lassen sich nicht wohl völlig vom mechanisch anhängendem Wasser durch Erhitzen befreien, weil mit ihm etwas Salzsäure fortgeht, so dass Palladoxydul frei wird. BERZELIUS. Beim Glühen bleibt das mit Chlorkalium gemengte Palladium in schwam-

mig vereinigten Schüppchen. BIEWEND. — Schweflige Säure oder Weingeist reducirt beim Kochen das Palladium. BERZELIUS. — Die farblose Lösung des Salzes in Ammoniak gibt beim Verdunsten farblose Nadeln, mit einem gelben Pulver gemengt, in welches sich beim Abdampfen in der Wärme die ganze Masse verwandelt. Dieses gelbe Pulver hält, aufser Ammoniak und Chlor, 57,5 Proc. Palladium. BERZELIUS. — Das Salz löst sich leicht, mit dunkelrother Farbe, in Wasser, nicht in Weingeist. WOLLASTON. Es löst sich auch in Weingeist von 0,84 spec. Gew., aber sehr wenig in absolutem, durch welchen es aus seiner in der Wärme gesättigten Lösung in goldgelben glänzenden Blättchen gefällt wird. Aus der Lösung in wässrigem Weingeist wird beim Kochen das Metall gefällt. BERZELIUS.

	Krystallisirt.		BERZELIUS.
KCl	74,6	45,68	45,89
Pd	53,3	32,64	32,69
Cl	35,4	21,68	21,42
KCl,PdCl	163,3	100,00	100,00

[786] Enthält nach THOMSON 26,4 Kali, 35,2 Palladiumoxydul, 35,61 Salzsäure und 2,79 Wasser.

E. *Zweifach-Chlorpalladkalium.* — Scheidet sich aus der Lösung des Einfach-Chlorpalladkaliums in Salpetersalzsäure beim Abdampfen, wobei sie Stickoxyd entwickelt, in sehr kleinen regelmäfsigen Oktaedern ab, die, wenn sie sehr klein sind, zinnoberroth, wenn sie gröfser sind, braunroth erscheinen. — Verwandelt sich beim Erhitzen unter Schmelzen und Entwicklung von Chlor in Einfach-Chlorpalladkalium; wird durch wässriges Ammoniak unter Entwicklung von Stickgas in Einfach-Chlorpalladkalium zersetzt. Wird durch Kochen mit Weingeist, welcher in der Kälte ohne Wirkung ist, unter Entwicklung ätherischer Dämpfe zersetzt. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Chlor, und lässt Oxydhydrat fallen, während die Flüssigkeit freie Salzsäure hält; bei längerem Kochen wird es völlig zu Einfach-Chlorpalladkalium reducirt. — Aber in einer verschlossenen Flasche löst es sich in kochendem Wasser mit dunkler Farbe, und schiefst beim Erkalten unverändert an, unter blasserer Färbung der Flüssigkeit, welche dann noch Einfach-Chlorpalladkalium mit freiem Chlor hält. In kaltem Wasser löst es sich schwierig, mit gelber Farbe; diese Lösung hält zum geringern Theil das unzersetzte Salz, zum gröfsern Einfach-Chlorpalladkalium und freies Chlor. Löst sich in verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung, und bleibt beim Verdampfen unverändert zurück. Löst sich nicht in Wasser, welches Salmiak, Chlorkalium oder Kochsalz hält, und auch nicht in Weingeist. BERZELIUS.

F. *Einfach-Fluorpalladkalium.* — Fällt beim Vermischen des salpetersauren Palladiumoxyduls mit Fluorkalium nieder. Hellgelb, schwer in Wasser löslich. BERZELIUS.

[G. *Salpetrigsaures Palladoxydul-Kali.* — Man setzt salpetrigsaures Kali zu einer Lösung von Einfach-Chlorpalladium, bis die braune Farbe sich in Gelb verwandelt hat und verdampft zur Trockne. Gelbe säulenförmige Krystalle. FISCHER. W.]

Palladium und Natrium.

A. *Einfach-Chlorpalladnatrium.* — Roth, zerfliefslich, in Weingeist löslich. WOLLASTON.

B. *Einfach-Fluorpalladnatrium.* — Wie das Kaliumsalz.

Palladium und Baryum.

A. *Palladium-Baryum.* — Vor dem Knallgebläse vereinigt. Silberweifs; überzieht sich in 24 Stunden mit Oxyd. CLARKE (*Gilb.* 62, 373).

B. *Einfach-Brompalladbaryum.* — Dunkelbraune luftbeständige Nadeln, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich. BONSDORFF.

C. *Einfach-Chlorpalladbaryum.* — Man dampft die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums mit Chlorbaryum zur Verjagung der überschüssigen Säure zur Trockne ab, löst in Wasser und lässt an der Luft oder unter der Evaporationsglocke verdunsten. — Braune ausgewitterte Strahlen [787] und Dendriten, luftbeständig, leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich. BONSDORFF.

Palladium und Calcium.

A. *Palladoxydul-Kalk?* — Salzsaures Palladoxydul, im Dunkeln mit Kalkwasser übersättigt und filtrirt, gibt im Sonnenlichte einen Niederschlag, welcher Kalk hält. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.

B. *Einfach-Chlorpalladcalcium.* — Hellbraune, zerfliefsliche, auch in Weingeist lösliche Säulen. BONSDORFF.

Palladium und Magnium.

Einfach-Chlorpalladmagnium. — Braune Nadeln, in feuchterer Luft zerfliefsend, auch in Weingeist löslich. BONSDORFF.

[Palladium und Silicium.

Kieselfluorpallad-Ammoniak. — *Mit 2 At. Ammoniak.* — *Kieselflusssaures Dipalladosamin.* — Wird irgend ein Dipalladosaminsalz mit Kieselflusssäure versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit ziemlich grofse perlglänzende Krystallschuppen aus, die in kaltem Wasser wenig löslich und in Weingeist unlöslich sind, sich aber in heifsem Wasser unzersetzt auflösen. Wird die Lösung mit Salzsäure erwärmt, so scheidet sich salzsaures Palladosamin aus. Kieselflusssäure gibt keinen Niederschlag. — Bei 160° wird das Salz gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur ruhig, Palladium von der Form des Salzes lassend. H. MÜLLER. L.]

Palladium und Mangan.

A. *Einfach-Brompalladmangan.* — Dunkelbraune luftbeständige Nadeln, in Wasser mit derselben Farbe löslich. BONSDORFF.

B. *Einfach-Chlorpalladmangan.* — Braunschwarze luftbeständige Würfel oder ihnen nahe kommende Rhomboeder, in Wasser und Weingeist löslich. BONSDORFF.

Palladium und Arsen.

A. *Arsen-Palladium.* — Die Verbindung entsteht unter Feuerentwicklung. Fischer. — Schmelzbar, spröde. Chenevix.

B. *Arsensaures Palladoxydul.* — Neutrales salpetersaures Palladoxydul gibt mit arsensauren Alkalien einen hellgelben Niederschlag. Berzelius.

Palladium und Antimon.

Palladium-Antimon. — Die beiden Metalle vereinigen sich unter Feuerentwicklung zu einem spröden Gemisch. Fischer.

Palladium und Wismuth.

Palladium-Wismuth. — Zu gleichen Theilen verbunden: Grau, spröde, fast so hart, wie Stahl, von 12,587 spec. Gewicht. Chenevix.

Palladium und Zink.

A. *Palladium-Zink.* — Die beiden Metalle geben unter Feuerentwicklung ein sprödes Gemisch. Fischer.

[788] B. *Einfach-Brompalladzink.* — Dunkelbraun, mit derselben Farbe in Wasser löslich. Bonsdorff.

C. *Einfach-Chlorpalladzink.* — Sehr zerfliefsliche, kastanienbraune, strahlig vereinigte Nadeln. Bonsdorff.

Palladium und Kadmium.

Einfach-Chlorpalladkadmium. — Luftbeständige hellbraune feine Nadeln. Bonsdorff.

Palladium und Zinn.

Palladium-Zinn. — Die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung. Fischer. — Zu gleichen Theilen: Grauweifs, weicher als Stabeisen, sehr spröde, von feinkörnigem Bruche und 8,175 spec. Gewicht. Chenevix.

Palladium und Blei.

Palladium-Blei. — Bei der Verbindung der beiden Metalle zeigt sich Feuer. Fischer. — Grau, sehr hart und spröde, von feinkörnigem Bruche und 12,0 spec. Gewicht. Chenevix.

Palladium und Eisen.

A. *Palladium-Eisen.* — Spröde.

B. *Kohlenstoff-Palladium-Eisen.* — 1 Th. Palladium gibt mit 100 Stahl einen Stahl, der für solche Instrumente passt, die auf der Schneide vollkommen glatt sein müssen. Faraday u. Stodart.

Palladium und Nickel.

A. *Palladium-Nickel.* — Vor dem Knallgasgebläse vereinigt. — Ungemein glänzend, sehr dehnbar. Clarke (*Gilb.* 62, 359).

B. *Einfach-Chlorpalladnickel.* — Grünbraune Rhomboeder, oder vielleicht sehr schwach geschobene Säulen; in trocknerer Luft beständig. Bonsdorff.

Palladium und Kupfer.

Palladium-Kupfer. — Die Verbindung erfolgt ohne Feuerentwicklung. Fischer. — 4 Th. Kupfer geben mit 1 Palladium ein weifses ductiles Gemisch. Cock. — Gleiche Theile geben ein gelbgraues, sprödes Gemisch, härter als Stabeisen, von 10,392 spec. Gewicht. Chenevix. — Gleiche Maafse liefern vor dem Knallgasgebläse ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht anzugreifendes, ziemlich leicht schmelzbares Metall. Clarke.

[789] Palladium und Quecksilber.

Palladium-Amalgam. — Durch Zersetzung eines wässrigen Palladiumsalzes mit überschüssigem Quecksilber, welches man damit längere Zeit bewegt, erhält man ein weiches Amalgam. Wollaston. — Waltet das Palladiumsalz vor, so erscheint das Amalgam als ein graues Pulver, welches 2 At. Palladium auf 1 At. Quecksilber enthält, und sein Quecksilber nicht in der Rothglühhitze, sondern erst beim Weifsglühen verliert. Berzelius.

Palladium und Silber.

Palladium-Silber. — Bei der Verbindung zeigt sich kein Feuer. Fischer. — Zu gleichen Theilen: Grau, härter als Silber, weicher als Eisen, von 11,29 spec. Gew. Chenevix.

Palladium und Gold.

A. *Gold-Palladium.* — Sie verbinden sich ohne Feuerentwicklung. Fischer. — a. 1 Th. Palladium auf 1 Gold: Grau, so hart wie Stabeisen, weniger ductil, als die Metalle für sich; von grobkörnigem Bruche und 11,079 spec. Gewicht. Chenevix. — b. 1 Th. Palladium auf 4 Gold: Weifs, hart, ductil. Cock. — c. 1 Th. Palladium auf 6 Gold: Fast weifs. Wollaston.

B. *Gold-Palladium-Silber.* — Das *Oro pudre* (faule Gold) aus der Capit. Porpez in Südamerika besteht aus vielkantigen Goldkörnern, von unreiner Goldfarbe, vor dem Löthrohr schmelzbar, ohne dabei den Borax zu färben, und nach dem Erkalten geschmeidig. Berzelius (*Pogg.* 35, 514).

	Berzelius.
Ag	4,17
Pd	9,85
Au	85,98
	100,00

Palladium und Platin.

Platin-Palladium. — Gleiche Theile vereinigen sich etwas über dem Schmelzpuncte des Palladiums zu einem grauen Metalle von der Härte des Stabeisens, und 15,141 spec. Gewicht; weniger ductil als Goldpalladium. Chenevix.

[790] DREIUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

RHODIUM.

Aufser den (III, 696) erwähnten Abhandlungen:
WOLLASTON. *Phil. Transact.* 1804, 419; auch *A. Gehl.* 5, 175.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 88, 167; auch *Schw.* 12, 265.
BERZELIUS. *Ann. Phil.* 3, 252; auch *Schw.* 22, 317. — *Pogg.* 13, 437.

Geschichte. Von WOLLASTON 1804 entdeckt; von BERZELIUS am Genausten erforscht.

Vorkommen. Im Platinerz von Südamerika, von Domingo und vom Ural (III, 698); in dem von Peru nach WOLLASTON nur $\frac{1}{250}$ betragend.

Darstellung. Nach WOLLASTON: (III, 699, bis Nr. 10); nach VAUQUELIN: (III, 700, bis Nr. 16); nach BERZELIUS: (III, 702 und 703, Nr. 9 u. 17) und (III, 706, Nr. 17—20).

Eigenschaften. Spec. Gew. etwas über 11,00. WOLLASTON. — Nach VAUQUELIN graues Pulver, welches sich nicht auf der Kohle durch Sauerstoffgas schmelzen lässt, doch etwas zusammenhängend und silberweifs wird, und sich spröde zeigt. — Nach FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* 21, 63) im Essenfeuer unvollkommen schmelzbar. — Nach CLOUD vor dem Knallgasgebläse zu einem stahlgrauen, harten und spröden Korn von 11,2 spec. Gewicht schmelzend. — Nach CLARKE (*Ann. Phil.* 17, 424) lässt sich aus Rhodiumoxyd und Chlorrhodium vor dem Knallgasgebläse unter etwas, von grünem Lichte begleiteter, Verbrennung und Verflüchtigung ein silberfarbenes, ganz dehnbares Korn erhalten. Früher erhielt Derselbe ein nur etwas dehnbares Korn.

Verbindungen des Rhodiums.

Rhodium und Sauerstoff.

A. *Rhodiumoxydul.* RO.

Durch Rothglühen des pulvrigen Metalls an der Luft. Hierbei nehmen 100 Th. Metall durch Bildung von Oxydul schnell bis auf 115,3 Th. zu; dann langsam, bei fortgesetztem Glühen, bis auf 118,07, indem ein schwarzes Pulver von $3RO,R^2O^3$ entsteht. BERZELIUS.

Schwarzes Pulver, welches durch den Strich keinen Metallglanz annimmt.

R	52	86,67
O	8	13,33
RO	60	100,00

(RO = 651,387 + 100 = 751,387. BERZELIUS.)

Wird durch starkes Glühen reducirt, oxydirt sich wieder bei schwächerm. Reducirt sich, mit Zucker erhitzt, unter schwacher Verpuffung, oxydirt sich aber sogleich wieder, wenn man es nicht schnell vom Feuer nimmt. BERZELIUS.

[791] B. *Rhodiumoxydoxydul.*

a. $3RO,R^2O^3$. — Das durch längeres Glühen des pulvrigen Rhodiums an der Luft erhaltene Pulver. BERZELIUS.

b. $2RO,R^2O^3$. — Durch Zersetzung des Fünfviertelchlorrhodiums mit kochendem Kali erhält man ein gallertartiges gelbbraungraues Hydrat, welches das von RO,R^2O^3 sein muss, jedoch etwas Kali hält. Es verändert sich wenig in kalter Salzsäure, welche sich gelb färbt, zerfällt aber mit kochender in sich mit rother Farbe lösendes Anderthalb-Chlorrhodium und in gröfstentheils zurückbleibendes Einfach-Chlorrhodium. In überschüssigem Kali löst sich das Hydrat mit gelber Farbe.

c. $2RO,3R^2O^3$? — Erhitzt man nicht ganz bis zum Glühen ein Gemenge von Anderthalb-Chlorrhodiumkalium und überschüssigem kohlensauren Natron, so entwickelt sich ein Gemenge von ungefähr 1 Maafs Sauerstoffgas und 21 bis 26 M. kohlensaurem. BERZELIUS. Nimmt man an, das Verhältniss des kohlensauren Gases zum Sauerstoffgas betrage in Maafsen = 24 : 1, so ist es nach Atomen (da das kohlensaure Gas 1-atomig und das Sauerstoffgas 2-atomig ist) = 12 : 1; d. h. auf 12 At. Kohlensäure hat sich 1 At. Sauerstoff entwickelt. Hiernach ist vielleicht folgende Formel zulässig: $4R^2Cl^3 + 12(NaO,CO^2) = 12NaCl + 2RO,3R^2O^3 + 12CO^2 + O$.

C. *Rhodiumoxyd.* R^2O^3.

Das metallische Rhodium löst sich fast in keiner Säure; nur, wenn es mit Wismuth, Blei, Kupfer oder Platin legirt ist, in Salpetersalzsäure (nicht, wenn es mit Gold oder Silber verbunden ist). WOLLASTON. Auch löst es sich in schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali, BERZELIUS, und schmelzendem Phosphorsäurehydrat, FISCHER.

Darstellung. 1. Man glüht im Silbertiegel pulvriges Rhodium mit Kalihydrat und etwas Salpeter, wobei es unter Entzündung und schwacher Verpuffung zu einer dunkelbraunen Masse von Rhodiumoxydkali anschwillt, wäscht diese nach dem Erkalten gut mit Wasser aus, welches das meiste Kali und Salpeter entzieht, digerirt das Ungelöste mit Salzsäure, wobei sich vermittelst der zurückgehaltenen Salpetersäure noch etwas Chlor entwickelt, und erhält so das Hydrat. Statt der Digestion mit Salzsäure dient auch anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser. — 2. Man dampft die wässrige Lösung des Anderthalb-Chlorrhodium-Kaliums oder -Natriums mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron ab. Das anfangs klare Gemisch wird während des Abdampfens allmälig durch die ganze Masse gallertartig, durch Ausscheidung von Oxydhydrat. Dieses wird auf dem Filter gewaschen, getrocknet und geglüht. Bisweilen bleibt etwas Oxyd mit grünlicher Farbe im Filtrat gelöst; dem Hydrat und trocknen Oxyd bleibt etwas, nicht durch Wasser zu entziehendes Alkali beigemischt. — Da das auf eine dieser 2 Weisen erhaltene Rhodiumoxydhydrat sein Wasser sehr fest hält, so bedarf es eines 1-stündigen Glühens zur Entwässerung; hierbei entwickelt sich kein Sauerstoffgas. BERZELIUS.

Schwarz.

2R	104	81,25
3O	24	18,75
R^2O^3	128	100,00

($R^2O^3 = 2 . 651,387 + 300 = 1602,774$. BERZELIUS.)

[792] Das trockne Oxyd und sein Hydrat wird durch Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung reducirt.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Rhodiumoxydhydrat.* — Die Bereitung ist beim trocknen Oxyd angegeben. — Grüngrau oder braun.

Nach einer frühern Angabe von BERZELIUS zersetzt sich das nach (1) erhaltene Hydrat beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Sauerstoffgas und schwefelsaures Oxydul.

			BERZELIUS.
2R	104	75,91	78,60
3O	24	17,52	15,36
HO	9	6,57	6,04
R^2O^3,HO	137	100,00	100,00

Dem von BERZELIUS untersuchten Hydrate war noch etwas metallisches Rhodium beigemengt.

b. Mit Säuren zu *Rhodiumoxydsalzen*. Man erhält sie aus dem Metalle nur schwierig: 1. durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, unter allmäliger Entwicklung von schwefliger Säure. 2. Durch Schmelzen mit Phosphorsäurehydrat. 3. Durch Lösen des mit Wismuth, Kupfer, Blei oder Platin legirten Rhodiums in Salpetersalzsäure. 4. Indem man über ein erhitztes Gemeng von Rhodium und Chlorkalium oder Chlornatrium Chlorgas leitet, und das erzeugte Chlorsalz in Wasser löst. — Das trockne Oxyd löst sich in keiner Säure, aufser in schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali. Das nach (1) dargestellte Rhodiumoxydhydrat löst sich nicht in Säuren; das nach (2) erhaltene löst sich in Gesellschaft des ihm anhängenden Kali's, aber nicht mit rother, sondern mit gelber Farbe. BERZELIUS. — In der Regel sind die sauren Lösungen des Rhodiumoxyds lebhaft rosenroth; sie schmecken rein zusammenziehend. Wasserstoffgas reducirt aus den trocknen Salzen bei gelinder Wärme das Rhodium. BERZELIUS. Die Lösungen geben mit Zink, Eisen, Kupfer und Quecksilber metallisches Rhodium als schwarzes Pulver, nicht mit Silber. WOLLASTON. — Zinn oder salzsaures Zinnoxydul gibt mit concentrirten Lösungen einen braungelben Niederschlag oder eine braune Färbung; mit verdünnteren einen rein gelben Niederschlag, und mit noch verdünnteren (1 Th. Rhodium auf 1500 Flüssigkeit) blofs noch eine gelbe Färbung. FISCHER (*Sch.* 53, 117). Das salzsaure Zinnoxydul verdunkelt die Lösung und schlägt nach einiger Zeit das Oxyd in einem in Säuren löslichen Zustande nieder. BERZELIUS. — Eisenvitriol fällt aus salzsaurem Rhodiumoxyd-Ammoniak ein gelbes, sehr leicht in Salzsäure lösliches Pulver, zeigt übrigens keine Wirkung. FISCHER. Hydrothion gibt nur in der Wärme, BERZELIUS (erst nach einiger Zeit, H. ROSE) einen in Salzsäure löslichen braunen Niederschlag, falls wenigstens 1 Th. Rhodium in 2000 Lösung enthalten ist. FISCHER. — Hydrothionammoniak fällt erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen braunes Schwefelrhodium, DESCOTILS, [793] im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich. BERZELIUS. — Aetzendes oder kohlensaures Ammoniak fällt nach einiger Zeit citronengelbes Rhodiumoxyd-Ammoniak, in Salzsäure mit gelber Farbe löslich. BERZELIUS. — Kali fällt erst beim Abdampfen Kali-haltendes Rhodiumoxydhydrat als gelbbraune Gallerte. Aehnlich verhält sich kohlensaures Kali oder Natron. BERZELIUS. — Kalkwasser fällt aus salzsaurem Rhodiumoxyd auch im Dunkeln reines rothbraunes Oxydhydrat. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 21 u. 253). — Iodkalium verdunkelt die Lösung, und gibt nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag. H. ROSE. — Keine Fällungen bewirken: phosphorsaures Natron, Salmiak, Chlorkalium, chromsaures Kali, Klee-

säure, Cyankalium oder Cyanquecksilber, Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium und Gallussäure.

Rhodium und Phosphor.

Phosphorsaures Rhodiumoxyd. — Man kocht pulvriges Rhodium mit concentrirter Phosphorsäure, oder besser, man schmelzt es mit Phosphorsäurehydrat, nicht bis zum Glühen. Auch Phosphorsalz wirkt lösend, doch schwächer. — Die mit Wasser verdünnte Lösung ist gelb, die concentrirte bräunlich. Kali oder Natron fällt nicht die Lösung, scheidet aber bei längerer Digestion das neutrale Rhodiumsalz [Oxydhydrat?] gallertartig ab. Eben so verhält sich Ammoniak, welches aber zugleich die gelbe Farbe der Lösung, je nach der Concentration und Menge der freien Säure, in Grün oder Blau überführt. Gelinde Wärme beschleunigt diese Wirkung; erhitzt man sogleich zum Kochen, so tritt die Farbenänderung nicht ein; war aber bereits die grüne Färbung eingetreten, so wird sie durch Kochen nicht zerstört. Salpetersäure färbt das grüne oder blaue Gemisch violett; eben so wirkt Salzsäure, jedoch nur bei gelinder Wärme; bei stärkerer färbt sich die Flüssigkeit wieder gelb. Fischer (*Pogg.* 18, 257).

Rhodium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelrhodium.* — 1. Das im Schwefeldampf erhitzte Rhodium nimmt den Schwefel unter Erglühen auf. Berzelius. — 2. Durch Weifsglühen des Chlorrhodiumsalmiaks mit gleichviel Schwefel. Vauquelin. — 3. Man fällt wässriges Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium durch Hydrothion und befreit den mit kochendem Wasser gewaschenen Niederschlag durch Glühen in einem Strom von kohlensaurem Gas vom Wasser [und einem Theil des Schwefels?]. Fellenberg (*Pogg.* 50, 63). — Geschmolzene, blauweifse, metallische Masse. — Entwickelt, an der Luft erhitzt, schweflige Säure, und bildet viele rauhe Vegetationen, bis das Metall als eine weifse, schwammige, brüchige Masse zurückbleibt. Vauquelin. — (3) In einem Strom von trocknem Chlorgas erhitzt, liefert Chlorschwefel und Einfach-Chlorrhodium. Fellenberg.

			Vauquelin (2).	Fellenberg (3).
R	52	76,47	79,36	76,52
S	16	23,53	20,64	23,48
RS	68	100,00	100,00	100,00

[794] B. *Anderthalb-Schwefelrhodium.* — Das Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium bildet mit Hydrothion-Ammoniak erst beim Erhitzen einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher sich gleich dem auf gleiche Weise erzeugten Schwefelplatin, wiewohl langsamer, an der Luft säuert, und welcher sich in Hydrothionkali vollständig, in reinem Kali theilweise, unter Abscheidung von Rhodium und Erzeugung von unterschwefliger Säure, auflöst. Berzelius. In Salpetersäure mit brauner Farbe löslich. Descotils.

C. *Schwefelsaures Rhodiumoxydul.* — Durch Rothglühen des schwefelsauren Oxyds; durch gelindes Erhitzen des Schwefelrhodiums an der Luft; oder durch Erhitzen des Oxydhydrats mit Schwefelsäure. — Schwarzes Pulver, in Wasser und Säuren unlöslich, welchem Kali einen Theil der Schwefelsäure entzieht. Berzelius.

D. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd.* — Durch Erhitzen des Anderthalb-Schwefelrhodiums mit rauchender Salpetersäure, Abdampfen derselben und Abgiefsen vom abgeschiedenen Pulver. In der abgegossenen Salpetersäure bleibt ein Theil desselben mit gelbbrauner Farbe gelöst. — Schwarzbraunes Pulver; zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird roth; löst sich leicht in Wasser auf; die rothgelbe oder dunkelrothe Lösung liefert beim Abdampfen kein Pulver, sondern einen braunen Syrup, welcher, weiter erhitzt, zu einer schwammigen, sich nur sehr langsam, aber vollständig in Wasser lösenden und schneller an der Luft zerfliefsenden Masse aufschwillt, die bei noch stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von Schwefelsäure und Sauerstoffgas, zu dem vorigen Salze C wird. Berzelius. — Fällt man die wässrige Lösung durch salzsauren Baryt, so hält das Filtrat Anderthalb-Chlorrhodium; der gefällte schwefelsaure Baryt erscheint braungelb durch Beimischung von viel Rhodiumoxyd, welches sich durch kochende Salzsäure nur dem gröfsern Theile nach entziehen lässt.

Rhodium und Chlor.

A. *Einfach-Chlorrhodium.* — 1. Man zersetzt Fünfviertel-Chlorrhodium durch kochendes Kali, und erhitzt das gefällte braungraue Oxydoxydulhydrat mit Salzsäure, welche eine rothe Lösung von Anderthalb-Chlorrhodium bildet, und das Einfach-Chlorrhodium zurücklässt. Berzelius. — 2. Man leitet über erhitztes Einfach-Schwefelrhodium trocknes Chlorgas. 100 Th. Schwefelrhodium liefern 128,4 Chlorrhodium. Fellenberg. — Nach (1) graurothes oder schmutzig violettes Pulver, beim Trocknen zusammenbackend. Berzelius. — Nach (2) schön rosenroth. Fellenberg. — Hält gelinde Erhitzung ohne Zersetzung aus, zerfällt, in Wasserstoffgas erhitzt, in Salzsäure und 60 Procent Rhodium. Berzelius. Das Metall bleibt hierbei mit rein weifser Farbe zurück. Fellenberg. — Das Chlorrhodium wird durch längeres Erhitzen in einem Strom von Chlorgas [795] nicht verändert; es wird durch kochendes ätzendes oder kohlensaures Kali nicht zersetzt, und löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure. Fellenberg.

			Berzelius (1).	Fellenberg (2).
R	52	59,50	60	59,49
Cl	35,4	40,50	40	40,51
RCl	87,4	100,00	100	100,00

B. *Fünfviertel-Chlorrhodium.* — Man leitet über fein vertheiltes Rhodium, wie es durch Reduction des Anderthalb-Chlorrhodium-Kaliums oder -Natriums mit Wasserstoffgas erhalten wird, bei gelindem Glühen Chlorgas, bis sich keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Hierbei verwandelt sich das Metall unter Volumzunahme in Fünfviertel-Chlorrhodium. Zugleich bilden sich 3, nur wenig betragende, Sublimate, nämlich *α*. am entferntesten ein gelbes, mit gelber Farbe in Wasser lösliches; *β*. in der Mitte ein dunkelrothes, nicht krystallisches von Anderthalb-Chlorrhodium und *γ*. (dem erhitzten Theile zunächst) eine dünne hellgraue Lage, nicht in Wasser und Säuren löslich, durch Alkalien unter Abscheidung von braungelbem Oxydhydrat zersetzbar. 100 Th. Rhodium nehmen durch diese Aufnahme von Chlor, mit Inbegriff der 3 Sublimate, um 84,25 Th. zu.

Blass rosenrothes Pulver, in Wasser und Salzsäure unlöslich, nicht durch kaltes, aber durch kochendes Kali unter Abscheidung von

gallertartigem gelbbraungrauen Oxydoxydulhydrat zersetzbar. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
4 R	208	54,03	54,27
5 Cl	177	45,97	45,73
2RCl, R^2Cl^3	385	100,00	100,00

C. *Anderthalb-Chlorrhodium.* — Man löst Anderthalb-Chlorrhodiumkalium in Wasser, fällt das Kali durch nicht überschüssige Kieselflusssäure, filtrirt, dampft ab, löst den Rückstand in Wasser, wobei noch etwas Fluorsiliciumkalium zurückbleibt, und dampft die Lösung nochmals unter Zusatz von concentrirter Salzsäure ab, um das hartnäckig anhängende Fluorsilicium zu verjagen. — Schwarzbraun, nicht krystallisch. — Erträgt starke Hitze, bevor es Chlor verliert, und zerfällt in stärkerer sogleich in Chlorgas und Metall. Wird an der Luft allmälig weich und zerfliefst. BERZELIUS.

2 R	104	49,48
3 Cl	106,2	50,52
R^2Cl^3	210,2	100,00

Wässriges Anderthalb-Chlorrhodium oder *salzsaures Rhodiumoxyd.* — Das Anderthalb-Chlorrhodium löst sich in Wasser mit rosenrother Farbe und gibt beim Abdampfen keine Krystalle. WOLLASTON, BERZELIUS. Die Lösung in wässriger Salzsäure ist gelb, und röthet sich erst wieder, wenn die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt wird. BERZELIUS. — Auch in Weingeist ist das Salz mit rosenrother Farbe löslich. WOLLASTON.

Rhodium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Rhodiumoxyd.* — Die Lösung des [796] Oxydhydrats in Salpetersäure ist roth, nicht krystallisirbar und wird durch Kupfer und Quecksilber, nicht durch Silber gefällt. WOLLASTON. — Durch Behandeln des nach (2) erhaltenen Kali haltenden Oxydhydrats mit Salpetersäure erhält man eine rein gelbe Lösung, die zu einem gelben Syrup austrocknet. BERZELIUS.

B. *Rhodiumoxyd-Ammoniak.* — Wässriges Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium, mit Ammoniak übersättigt, färbt sich anfangs ohne Niederschlag blasser roth, dann gelb, und setzt dann citronengelbes gewässertes Rhodiumoxyd-Ammoniak ab, welches zu einem blasser gelben Pulver austrocknet. Dieses entwickelt, in einer Retorte erhitzt, ohne alles Geräusch Wasser und Stickgas und lässt Metall. Es löst sich in Salzsäure leicht mit citronengelber Farbe, welche beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt, und erst beim Eintrocknen in die rothe übergeht. BERZELIUS.

C. *Anderthalb-Chlorrhodium-Ammoniak?* — 1. Die wässrige Lösung der folgenden Verbindung D lässt beim Ammoniakzusatz ein fahlgelbes Pulver fallen. Ein Theil desselben bleibt im überschüssigen Ammoniak gelöst, und wird durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne, und Behandeln des Rückstandes mit wenig Wasser erhalten. — Das fahlgelbe Pulver entwickelt in der Hitze Salmiakdampf; es löst sich

wenig in Wasser. VAUQUELIN. — 2. Hat man aus Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium durch Ammoniak das Rhodiumoxydammoniak gefällt, so setzt die davon abgegossene gelbe Flüssigkeit beim Erkalten ein gelbes, in Wasser gröfstentheils unlösliches Salz ab. Dasselbe, nach dem Waschen und Trocknen in einer Retorte erhitzt, liefert Stickgas, Wasser, Salzsäure, Salmiak und Metall. BERZELIUS.

D. *Anderthalb-Chlorrhodium-Salmiak* oder *Anderthalb-Chlorrhodiumammonium.* — *Darstellung* (III, 700, Nr. 15). Um es noch weiter zu reinigen, löse man das in Weingeist von 36° Bm. unlösliche Salz in wenig Wasser, wo ein gelbes Pulver bleibt, welches Platin, Blei und Eisen zu enthalten scheint, dampfe die Lösung ab, und ziehe den gepulverten Rückstand wiederholt mit Weingeist, erst von 36°, dann von 40° Bm. aus, welcher das überschüssige salzsaure Ammoniak entzieht. Der Rückstand wird wieder in Wasser gelöst und krystallisirt. VAUQUELIN. — Lange, schwarzrothe, sehr glänende, 4seitige Säulen, welche das Licht mit granatrother Farbe durchfallen lassen, ein schön rothes Pulver geben und beim Erhitzen 0,31 Rhodium zurücklassen. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 93, 204). Ohne eine solche Reinigung erhielt VAUQUELIN früher lebhaft rubinrothe, sehr glänzende, 6seitige Blätter, welche in der Hitze 0,28 bis 0,29 Metall liefsen. — Leicht in Wasser mit rother Farbe löslich; Zweifach-Chlorplatin fällt aus der Lösung Zweifach-Chlorplatinsalmiak, während salzsaures Rhodiumoxyd gelöst bleibt. Das Salz ist in Weingeist unlöslich. WOLLASTON.

[797]

	Krystallisirt.		VAUQUELIN.
$2NH^4Cl$	106,8	31,89	
2R	104	31,04	31
3Cl	106,2	31,70	
2HO	18	5,37	
$2NH^4Cl,R^2Cl^3 + 2 Aq$	335,0	100,00	

Rhodium und Kalium.

A. *Rhodiumoxydoxydul-Kali.* — Das Hydrat von $2RO,R^2O^3$ löst sich in überschüssigem Kali mit gelber Farbe, daraus nicht durch Salzsäure fällbar. BERZELIUS.

B. *Rhodiumoxyd-Kali.* — a. Die durch Glühen von Rhodiumstaub mit Kalihydrat und etwas Salpeter im Silbertiegel erhaltene Masse, mit kaltem Wasser gewaschen, lässt ein lichtflohbraunes Pulver, 15 bis 16 Proc. Kali haltend, welches durch Salpeter- oder Schwefel-Säure entzogen werden kann. BERZELIUS. — b. Das aus wässrigem Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium durch Kali gefällte Oxydhydrat löst sich in einem Ueberschuss des Kali's mit gelber Farbe. DESCOTILS (*A. Gehl.* 6, 431).

C. *Anderthalb-Schwefelrhodiumkalium.* — Das durch Fällung mit Hydrothion erhaltene Anderthalb-Schwefelrhodium löst sich in wässrigem Schwefelkalium. BERZELIUS.

D. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali.* — a. Ein wässriges Gemisch von Anderthalb-Chlorrhodiumkalium und schwefliger Säure, einige Zeit sich selbst überlassen, lässt ein erst gelbweifses, nach dem Waschen und Trocknen weifses Pulver fallen, $= KO,SO^3 + R^2O^3,3SO^3$. — Dasselbe gibt bei der Destillation schwefligsaures und Sauerstoffgas, und lässt 34,7 Proc. Rhodiumoxyd, mit schwefelsaurem Kali gemengt; beim Glühen in Wasserstoffgas gibt es 28 Proc. Metall. Es löst sich höchst wenig, mit gelber Farbe, in Wasser, etwas mehr, mit citronengelber

Farbe, in Schwefelsäure; es gibt, mit kochendem Kali zersetzt, ein citronengelbes Oxydhydrat. BERZELIUS. — Das bei dieser Bildung von Schwefelsäure desoxydirte Rhodium befindet sich in der darunter stehenden Flüssigkeit. Dieselbe setzt beim Abdampfen mit kohlensaurem Natron ein gallertartiges dunkelgelbgrünes Oxydulhydrat ab, in Salpetersäure unter Abscheidung von metallischem Rhodium mit gelbgrüner Farbe löslich; die vom Oxydulhydrat abfiltrirte Flussigkeit ist blassgrün, färbt sich aber beim Abdampfen mit Salzsäure wieder roth. BERZELIUS.

b. Das metallische Rhodium und das Rhodiumoxyd, ersteres unter Entwicklung von schwefliger Säure, löst sich langsam in schmelzendem doppeltschwefelsauren Kali beim Dunkelrothglühen im bedeckten Tiegel. Man kann zur erkalteten Masse Vitriolöl fügen, und sie nochmals schmelzen. Die geschmolzene Masse ist, wenn sie wenig Rhodiumoxyd hält, roth und durchsichtig, bei gröfserem Gehalt schwarz und undurchsichtig; [798] nach dem Erstarren erscheint sie hell- oder dunkelgelb, und bisweilen rosenroth. Sie löst sich langsam in kaltem Wasser, schnell in kochendem, mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Hydrothion und durch Alkalien unvollständig gefällt; dampft man sie mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zur Trockne ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, und zieht erst mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann mit Wasser aus, so bleibt alles Oxyd. BERZELIUS.

E. *Anderthalb-Chlorrhodiumkalium.* — 1. Feingepulvertes Rhodium, mit gleichviel Chlorkalium innig gemengt, und in einer Glasröhre dunkel geglüht, durch die man 2 Stunden lang Chlorgas leitet, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, gibt eine zusammengebackene rothschwarze Masse. Man löst diese in Wasser, filtrirt die Lösung vom metallisch gebliebenen Rhodium ab, fällt sie durch Weingeist, und wäscht den rothen Niederschlag mit Weingeist von 0,840 spec. Gewicht, um alles freie Chlorkalium zu entziehen. Die weingeistige Flüssigkeit bleibt roth, und lässt beim Abdampfen das meiste Rhodium metallisch fallen. BERZELIUS. — 2. Versetzt man die bei der Analyse des Platinerzes (III, 700, Nr. 10) erhaltene Platin und Rhodium haltende Lösung, statt mit Kochsalz, mit überschüssigem Chlorkalium, und lässt die vom gefällten Chlorplatinkalium abgegossene Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so schiefst zuerst der Rest des Chlorplatinkaliums an, hierauf das Andertkalb-Chlorrhodiumkalium. BERZELIUS.

Dunkelrothe, rectanguläre, mit 4 Flächen zugespitzte, Säulen. — Sie verlieren erst über 100° ihr Krystallwasser. BERZELIUS.

	Getrocknet.		BERZELIUS.	Krystallisirt.		BERZELIUS.	
2KCl	149,2	41,51	41,54	2KCl	149,2	39,53	
2R	104	28,94	[illegible]	$2R^2Cl^3$	210,2	55,70	
3Cl	106,2	29,55	29,45	2HO	18	4,77	4,88
$2KCl, R^2Cl^3$	359,4	100,00	100,00	+ 2 Aq	377,4	100,00	

Vermischt man wässrigen Anderthalb-Chlorrhodium-Salmiak mit einem Ueberschuss von Kali, so entwickelt sich das Ammoniak, es bildet sich ein rosenfarbener Niederschlag, der allmälig, besonders bei Wärmeanwendung, wieder verschwindet, und die Flüssigkeit färbt sich grünlichgelb; aus dieser schiefsen an der Luft fahlgelbe, nicht in Weingeist lösliche Krystalle an. — Entzieht man der grüngelben Flüssigkeit durch Salzsäure den Ueberschuss des Kali's, so fallen gelbweifse, wenig in Wasser lösliche Flocken nieder. VAUQUELIN.

Rhodium und Natrium.

A. *Rhodiumoxyd-Natron.* — Wässriges Natron löst das Rhodiumoxyd mit gelber Farbe. DESCOTILS.

B. *Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium.* — Darstellung. — 1. Wie das Kaliumsalz nach (1), doch nimmt man auf 1 Th. Rhodium 2 Th. Chlornatrium. BERZELIUS. — 2. Bei der Analyse des Platinerzes (III, 700, Nr. 10). WOLLASTON. — Schiefst in Verbindung mit Wasser in rhombischen Säulen an, deren [799] spitzer Kantenwinkel 75° beträgt, WOLLASTON; in Oktaedern, DESCOTILS. Die Krystalle haben eine schön rothe Farbe; und schmecken wie Kochsalz. An trockner Luft verwittern sie zu einem pfirsichblüthrothen Pulver, und beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. DESCOTILS (*A. Gehl.* 6, 430). Sie verlieren dabei 30 Proc. Wasser, aber den letzten Theil erst beim Erhitzen in einem Strom von trocknem Chlorgas beinahe bis zum Glühen. BERZELIUS. Nach starkem Glühen bleibt ein Gemenge von Rhodium und Chlornatrium. DESCOTILS. — Die Krystalle lösen sich in $1^1/_2$ Th. Wasser mit cochenillrother Farbe; nicht in Weingeist. WOLLASTON.

Entwässert.			BERZELIUS.	krystallisirt.		BERZELIUS.	
3NaCl	175,6	45,52	45,57	3NaCl	175,6	32,05	
2R	104	26,95	27,10	R^2Cl^3	210,2	38,37	
3Cl	106,2	27,53	27,33	18HO	162	29,58	30
$3NaCl,R^2Cl^3$	385,8	100,00	100,00	+ 18Aq	547,8	100,00	

Hiervon abweichende Analysen theilten THOMSON (*Schw.* 47, 62) und BIEWEND (*J. pr. Chem.* 15, 126) mit.

C. *Salpetersaures Rhodiumoxyd-Natron.* — Dunkelrothe, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliche Krystalle. BERZELIUS.

Rhodium und Calcium.

Rhodiumoxyd-Kalk. — Bildet sich, wenn das Kali oder der Salpeter, mit welchem man das Metall glüht, Kalk hält. BERZELIUS.

Gleich dem Kalk verhält sich die Alaunerde.

Rhodium und Arsen.

A. *Arsen-Rhodium.* — Das durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhaltene Gemisch verliert beim Glühen an der Luft das Arsen, während sprödes Rhodium bleibt. WOLLASTON.

B. Arsensaures Natron erzeugt mit wässrigem Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium nur beim Erhitzen einen gelbweifsen Niederschlag. THOMSON.

Rhodium und Wismuth.

Rhodium-Wismuth. — 1 Th. Rhodium bildet mit 3 Wismuth ein Gemisch, welches gänzlich in Salpetersalzsäure löslich ist. WOLLASTON.

Rhodium und Blei.

Rhodium-Blei. — 1 Th. Rhodium auf 2 Blei hat ein spec. Gewicht von 11,3. — 1 Th. Rhodium auf 3 Blei ist völlig in Salpetersalzsäure löslich. WOLLASTON.

[800] **Rhodium und Eisen.**

Kohlenstoff-Rhodium-Eisen. — a. 1 Th. Rhodium auf 1 Stahl: Von 9,176 spec. Gewicht; von der schönsten Farbe und Oberfläche für Metallspiegel, an der Luft nicht anlaufend. — b. 1 Th. Rhodium auf 50 bis 100 Stahl: Sehr hartes und hinlänglich zähes Gemisch, welches zum Anlassen einer 39° höhern Temperatur, als der gemeine Stahl, einer 17° höhern, als der indische bedarf. FARADAY u. STODART (*Gilb.* 66, 167).

Rhodium und Kupfer.

Rhodium-Kupfer. — 1 Th. Rhodium auf 3 Kupfer wird vollständig von der Salpetersalzsäure gelöst. WOLLASTON.

Rhodium und Silber.

Rhodium-Silber. — Eine sehr dehnbare, schmelzbare Legirung, welche sich bei langsamem Erkalten nach dem Schmelzen mit einem schwarzen Pulver (von Rhodiumoxydul, BERZELIUS) bedeckt. In dieser Verbindung wird das Rhodium nicht von der Salpetersäure angegriffen. WOLLASTON.

Rhodium und Gold.

Rhodium-Gold. — a. 1 Th. Rhodium auf 4 bis 5 Gold: Sehr dehnbare und schwierig schmelzbare Legirung, in der Farbe von reinem Golde nicht zu unterscheiden; bedeckt sich, nach dem Schmelzen langsam erkaltend, mit einem schwarzen Pulver. — b. 1 Th. Rhodium auf 6 Gold: Leichter schmelzbar als a, jedoch schwieriger als Gold. — In diesen Verbindungen wird das Rhodium nicht von der Salpetersalzsäure angegriffen. WOLLASTON.

VIERUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

IRIDIUM.

Aufser den (III, 696) erwähnten Abhandlungen:

TENNANT. *Phil. Transact.* 1804, 411; auch *A. Gehl.* 5, 166.
DESCOTILS. *Ann. Chim.* 48, 153; auch *A. Gehl.* 2, 73.
FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 50, 5; auch *A. Gehl.* 3, 262.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 89, 150 u. 225; auch *Schw.* 24, 21.
BERZELIUS. *Pogg.* 13, 463; 15, 208 u. 527.
CLAUS. *Ann. Pharm.* 59, 234; 63, 341.

Geschichte. Während DESCOTILS, so wie FOURCROY u. VAUQUELIN, die beiden im unlöslichen Rückstande des Platinerzes befindlichen Metalle bemerkten, aber für eins und dasselbe hielten, wies TENNANT bald darauf [801] 1804 nach, dass 2 Metalle zu unterscheiden seien, das Iridium und das Osmium, deren chemische Verhältnisse von BERZELIUS am genauesten erforscht wurden.

[Claus zeigte 1845, dass darin noch ein drittes Metall, das Ruthenium, enthalten ist, und dass mehrere dem Iridium zugeschriebene Eigenschaften einem Gemenge von Iridium und Ruthenium angehören. W.]

Vorkommen. 1. Im Platinerz, in kleiner Menge mit dem Platin und andern Metallen legirt (III, 698). — 2. Als Osmiumiridium in einzelnen Körnern dem Platinerze beigemengt. — 3. Als sogenanntes *gediegen Iridium* (s. Platiniridium). — 4. Oxydirt, mit den Oxyden von Osmium, Eisen und Chrom (im *Irit*).

Darstellung. III, 700—701, Nr. 18—25; — III, 704, Nr. 23—27; 706, Nr. 27; — III, 709, Nr. 1—4; — III, 710, Nr. 1—6.

Es ist schwer, das Iridium frei von Osmium zu erhalten, welches hartnäckig anhängt. Man erkennt seine Gegenwart daran, dass eine Probe, auf den Rand eines Platinbleches gelegt, und in den äufsersten Saum der Weingeistflamme gehalten, die Flamme leuchtend macht (I, 491); bringt man dann das Blech in die Mitte der Flamme, wodurch das Iridium wieder reducirt wird, und hält es dann wieder an den Rand der Flamme, so wird diese von Neuem leuchtender. Das Osmium wird am besten entfernt durch Glühen des Iridiums in einem Strom von Chlorgas, welches das Chlorosmium fortführt, während reines Einfach-Chloriridium bleibt, welches durch Glühen in Wasserstoffgas oder durch heftiges Glühen für sich reducirt werden kann. Berzelius.

Eigenschaften. Bleibt beim Glühen des Iridsalmiaks als graues Pulver. — Bei der Reduction durch Wasserstoffgas als eine dem Platinschwamm ähnliche Masse, von 15,8629 spec. Gew. Berzelius. — Bereitet man Sesquioxydul durch Glühen des Zweifach-Chloriridkaliums mit überschüssigem kohlensauren Kali, (III, 709, Nr. 27) wäscht dasselbe mit Wasser und Salzsäure aus, presst es zwischen Fliefspapier stark aus, bis es halb trocken ist, trocknet es dann völlig ohne Pressen und setzt die zusammenhängende Masse in einem bedeckten Tiegel einer halbstündigen Weifsglühhitze aus, so bleibt das Iridium als eine dem Platin im Ansehen ähnliche, zusammenhängende, schwierig zerbrechliche Masse, unter dem Hammer zerbröckelnd, und zu Pulver zerreibbar, mit dem Polirstahl bei gelindem Druck polirbar, von 15,588 spec. Gewicht, in der durch Sauerstoffgas angefachten Aetherflamme nicht schmelzbar, aber darin mehr silberweifs werdend. Berzelius. — Vauquelin schmelzte es nur in sehr kleinen Mengen auf der Kohle durch Sauerstoffgas zu einem etwas ductilen Korn. — Children (*Schw.* 16, 365) schmelzte es durch seine galvanische Batterie zu einem weifsen, sehr glänzenden, spröden, noch etwas porosen Kügelchen von 18,68 spec. Gewicht. Dieses hielt vielleicht Platin. Berzelius. — Vor dem Döbler'schen Knallgasgebläse auf Kohle lässt sich 1 Gramm Iridium zu einer blanken Kugel schmelzen, welche aber Gas zu absorbiren scheint, da sie beim Erstarren Auswüchse und im Innern Höhlungen bekommt. Ihre Farbe steht zwischen der des Silbers und Zinns; sie ist etwas krystallisch, von 15,93 spec. Gewicht, härter als Eisen, und so spröde, dass sie unter dem Hammer in kleine Stücke von feinkörnigem Bruche zerspringt. Bunsen (*Pogg.* 41, 207). Hierbei konnte das Iridium aus der Kohle Silicium aufnehmen. Berzelius.

[802] *Iridmohr.* — Bei längerem Erwärmen einer Lösung des schwefelsauren Iridoxyds in Weingeist erhält man ein, dem Platinmohr ähnliches, schwarzes Pulver, welches zwar den Weingeist in Essigsäure verwandelt, aber in Weingeistdampf nicht erglüht. Setzt man dagegen das Gemisch aus schwefelsaurem Iridoxyd und Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlichte aus, erhitzt den abgeschiedenen Mohr mit viel Wasser fast bis zum Sieden, und trocknet ihn bei 100°, so zeigt er sich viel zündender als Platinmohr. Die kleinsten Stäubchen dieses Iridmohrs auf Papier gebracht, welches mit Weingeist befeuchtet ist, erglühen unter Zischen, und nehmen dabei die graue Farbe des geglühten Iri-

diums an. W. Döbereiner (*Schw.* 63, 465). — Auch durch Digestion von Anderthalb-Chloriridium oder Iridsesquioxydul mit Ameisensäure erhält man Iridmohr, sehr leicht in Salpetersalzsäure löslich. Berzelius (*Lehrbuch*).

Dampft man die Lösung des Zweifach-Schwefeliridiums in Salpetersalzsäure bis zum Syrup ab, mischt diesen mit der doppelten Menge von 80procentigem Weingeist, überzieht damit Glas und glüht dieses, so bleibt eine zarte spiegelnde Decke von Iridium, welche ebenfalls zündende Kraft zeigt. Böttger (*J. pr. Chem.* 3, 276).

Das pulvrige Iridium dient als vorzüglichste rein schwarze Farbe auf Porcellan. Frick (*Pogg.* 31, 17).

Verbindungen des Iridiums.

Iridium und Sauerstoff.

Das Iridium, falls es nicht durch Weifsglühen in den weifsen dichten Zustand übergeführt wurde, oxydirt sich beim Glühen für sich an der Luft, oder mit Kalihydrat bei Luftzutritt oder Zusatz von Salpeter zu Sesquioxydul; für sich löst es sich sehr wenig in Salpetersalzsäure, aber mit Platin legirt reichlich zu salzsaurem Oxyd. Für sich löst es sich nicht in Vitriolöl, Salpetersäure und schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali, doch wird es durch letzteres in Sesquioxydul verwandelt.

A. *Iridoxydul.* — IrO. — Man kocht das auf trocknem Wege bereitete Einfach-Chloriridium mit ziemlich concentrirtem Kali. Das Oxydul scheidet sich als ein schwarzes schweres Pulver ab, welches gewaschen und durch eine Säure von anhängendem Kali befreit wird. Das Kali behält etwas Oxydul aufgelöst, und färbt sich an der Luft durch Oxydation desselben allmälig purpurroth, dann dunkelblau.

Ir	99	92,52
O	8	7,48
IrO	107	100,00

(IrO = 1233,499 + 100 = 1333,499. Berzelius.)

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Iridoxydul-Hydrat.* — 1. Man fällt wässriges Einfach-Chloririd-Kalium oder -Natrium durch kohlensaures Kali oder Natron, welches nur sehr wenig vorwalten darf, weil es sonst wieder Hydrat mit grüngelber Farbe auflöst. Grüngrauer voluminoser Niederschlag. Berzelius. — 2. Man glüht gelinde das Oxydulhydrat. Berzelius.

b. Mit Säuren zu *Iridoxydulsalzen.* — Das wasserfreie Oxyd löst sich in kochenden Säuren sehr wenig, das Hydrat [803] leichter. Die Lösung ist schmutziggrün oder grünbraun; in verdünntem Zustande farblos. Berzelius. Mit Chlor färbt sie sich durch höhere Oxydation blau oder rothbraun. Vauquelin.

c. Mit Kali.

Blaues Iridoxyd. — Ist als ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxydul zu betrachten. — Es entsteht bisweilen beim Schmelzen von Iridium mit Kalihydrat in einem bedeckten Tiegel, oder beim Zusammenschmelzen von Zweifach-Chloriridnatrium mit Iridium, so wie bei theilweiser Desoxydation der Sesquioxydullösungen, oder beim Kochen von Einfach-Chloriridium mit überschüssigem Kali, welches sich bei Luftzutritt blau oder purpurn färbt. Am sichersten erhält man es, wenn man die wässrige Lösung des Zweifach-Chloririd-Kaliums oder -Natriums mit Ammoniak übersättigt und so weit abdampft, bis sie nur noch wenig nach Ammoniak riecht; dabei wird sie blau und lässt das blaue Oxyd fallen, welches

man zur rechten Zeit auf einem Filter sammelt, weil es beim Abdampfen zur Trockne wieder verschwinden und Einfach-Chloririd-Ammoniak lassen würde. Die Flüssigkeit läuft anfangs farblos ab, aber das Waschwasser färbt sich durch Aufnahme von etwas blauem Oxyd blassblau. Das so erhaltene Oxyd, welches Ammoniak hält, und daher beim Erhitzen unter heftigem Verknistern, und oft selbst unter Verpuffen reducirt wird, löst sich in Säuren, besonders in Salzsäure, mit dunkelblauer Farbe. BERZELIUS. — Durch Glühen des Iridiums mit Kalihydrat und Salpeter, oder mit Kalihydrat bei Luftzutritt erhält man eine Verbindung des blauen Oxyds mit Kali. Säuren lösen dasselbe mit blauer Farbe. Diese blauen Lösungen werden durch Zink, Zinn, Eisen, salzsaures Zinnoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul oder Hydrothion entfärbt; etwas Chlor stellt ihre blaue Farbe wieder her; mehr Chlor färbt sie purpurroth, doch macht diese Farbe wieder der blauen Platz, wenn die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt wird. Durch längeres Kochen werden die blauen Lösungen grün, dann violett, dann purpurn, und sie verwandeln sich endlich in die braunrothen Salze des Oxyds. Die blauen Salze werden durch Kali und Ammoniak nicht gefällt; enthalten sie jedoch Titanoxyd oder Eisenoxyd, so fallen diese in Verbindung mit etwas blauem Iridiumoxyd nieder. VAUQUELIN. — [Nach CLAUS ist diese blaue Verbindung das Oxyd IrO^2. (III, 810.) W.]

B. *Iridsesquioxydul*. — Ir^2O^3. — *Bildung*. — 1. Das fein vertheilte Metall oxydirt sich beim Glühen an der Luft leicht, das compacte schwieriger zu Sesquioxydul; es wird bei stärkerer Hitze wieder reducirt. — 2. Beim Glühen des Iridiums mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, entweder in Berührung mit Luft oder unter Zusatz von Salpeter entsteht eine Verbindung des Sesquioxyduls mit Kali. Das Sesquioxydul vereinigt sich mit dem Kali; doch scheidet es sich beim Auflösen in Wasser zum Theil ab, weil das wässrige Kali weniger gelöst behält; bei schwächerem Glühen oder zu wenig Kali bleibt Iridium und Iridiumoxydul beigemengt. — 3. Iridium, mit doppeltschwefelsaurem Kali geschmolzen, verwandelt sich in Sesquioxydul, ohne sich darin zu lösen. BERZELIUS.

Darstellung. Man mengt Zweifach-Chloriridkalium mit der doppelten Menge kohlensauren Kali's oder Natrons, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Silber- oder Porcellan-Tiegel, bis der Boden gelinde glüht. — Hierbei entwickelt sich ein Gemenge von 1 Maafs Sauerstoffgas und 8 M. kohlensaurem Gas: $2IrCl^2 + 4(NaO,CO^2) = Ir^2O^3 + 4NaCl + O + 4CO^2$; 1 At. O : 4 At. CO^2 = 1 Maafs Sauerstoffgas : 8 M. kohlensaurem Gas. — Bei zu starkem Glühen vereinigt sich das Sesquioxydul unter Austreibung von Kohlensäure mit dem Alkali, und wird dadurch in Wasser mit gelber Farbe löslich. [804] Man löst die Salzmasse in kochendem Wasser, welches kein Iridium löst, wäscht das Sesquioxydul auf dem Filter mit Salmiak haltendem Wasser aus (mit reinem Wasser geht es als eine grünblaue trübe Flüssigkeit durchs Filter), und entfernt den Salmiak durch Erhitzen und das noch anhängende wenige Alkali durch eine Säure. BERZELIUS.

Zartes, blauschwarzes Pulver. BERZELIUS.

2Ir	198	89,19
3O	24	10,81
Ir^2O^3	222	100,00

($Ir^2O^3 = 2 . 1233,499 + 300 = 2766,998$. BERZELIUS.)

Hält Rothglühhitze ohne Zersetzung aus, zerfällt aber über dem Schmelzpuncte des Silbers in Metall und Sauerstoffgas. Wird durch Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung (sogar unter Erglühen, WÖHLER), zu Metall reducirt; desgleichen unter lebhafter Verpuffung, wenn es mit brennbaren Körpern gemengt und erhitzt wird. BERZELIUS.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Iridsesquioxydul-Hydrat.* — Man fällt wässriges Anderthalb-Chloriridium oder seine Verbindung mit Chlorkalium oder Chlornatrium durch Kali oder Natron. Bisweilen entsteht jedoch, selbst beim Digeriren des Gemisches, aus einer unerklärten Ursache kein Niederschlag. — Der dunkelbraune voluminose Niederschlag hält Alkali, was sich durch Wasser nicht entziehen lässt. — Auch das Zweifach-Chloriridkalium gibt beim Kochen mit wässrigem kohlensauren Kali oder Natron einen schwarzen Niederschlag, welcher alle Eigenschaften vom Iridsesquioxydul [-Hydrat?] hat, und sich in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe löst.

⌈Das Sesquioxydul wurde bisher als die wichtigste und am leichtesten darzustellende Oxydationsstufe des Iridiums betrachtet. Nach Claus aber wird es nur unter ganz besondern Verhältnissen erhalten. In einer Lösung von Anderthalb-Chloriridium entsteht mit Kali anfangs kein Niederschlag; wird die Flüssigkeit einige Zeit erhitzt, so wird sie indigblau und lässt Oxydhydrat $IrO^2 + 2 Aq$ fallen, indem Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird. Diese Absorption lässt sich zeigen, wenn man eine Lösung von Anderthalb-Chloriridiumkalium, mit etwas Kali vermischt, in eine Glasröhre bringt, die halb mit Sauerstoff gefüllt und mit Quecksilber abgesperrt ist. Nach einiger Zeit tritt in der Flüssigkeit eine violette Farbe auf, die an der Oberfläche anfängt, sich von da allmälig nach unten verbreitet und immer dunkler wird, zugleich steigt die Flüssigkeit wegen der Absorption des Gases in die Höhe und setzt endlich eine beträchtliche Menge blaues Iridiumoxyd ab. — Hiernach scheinen die niedrigeren Oxydationsstufen des Iridiums auf nassem Wege nicht dargestellt werden zu können. Wasserfrei erhält man das Sesquioxydul durch Glühen eines Gemenges von Anderthalb-Chloriridiumkalium mit kohlensaurem Natron in Kohlensäuregas. Bei der Behandlung mit Wasser bleibt das Sesquioxydul als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver zurück. — Das Sesquioxydulhydrat ist blassgrünlich, aber sehr schwer rein darzustellen, weil es aus der Luft begierig Sauerstoff anzieht. Claus. W.⌉

b. Mit Säuren zu *Iridsesquioxydul-Salzen.* — Das trockne Oxyd ist nicht in Säuren löslich, selbst nicht in glühendem zweifachschwefelsauren Kali; das Hydrat bildet mit ihnen dunkelbraune oder schmutzig-purpurrothe Lösungen. Alkalien fällen sie dunkelbraun. Berzelius.

c. Mit Ammoniak, Kali und Natron.

C. *Iridoxyd.* IrO^2. — Nur in den Iridoxydsalzen bekannt, da es sich nicht durch ätzende und kohlensaure Alkalien, in welchen es löslich ist, niederschlagen lässt. Beim Kochen von Zweifach-Chloriridkalium mit kohlensaurem Kali oder Natron fällt nicht Oxyd, sondern schwarzes Sesquioxydul unter Aufbrausen nieder. Berzelius.

⌈Nach Claus lässt sich von allen Oxydationsstufen des Iridiums das Oxyd am leichtesten darstellen und wird immer als schwerer indigblauer Niederschlag erhalten, wenn die Lösung von irgend einer Chlorverbindung des Iridiums mit einem Alkali gekocht wird. Der Niederschlag ist ein Hydrat, welches 2 At. Wasser enthält $IrO^2 + 2 Aq$. Es hält immer, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen, 3 bis 4 Proc. Alkali zurück. Wenn das Wasser durch Erhitzen ausgetrieben ist, enthält es 14 Proc. Sauerstoff.

Wasserfrei.			Wasserhaltig.	
Ir	99	86,09	Ir	99
2 O	16	13,91	2 O	16
			2 HO	18
IrO^2	115	100,00	+ 2 Aq	133

Das Hydrat zeigt beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre ein plötzliches Erglühen, indem es alles Wasser und zugleich 1 oder $1^1/_2$ Proc. Sauerstoff verliert, schwarz und in Säuren unlöslich wird.

— In verdünnter Schwefel- und Salpetersäure fast unlöslich. Von Salzsäure wird es langsam, aber vollständig gelöst; die Lösung ist anfangs indigblau, wird darauf chromgrün und endlich durch Erhitzen rothbraun und enthält nun Zweifach-Chloriridium. Dieses Oxyd ist identisch mit dem (III, 808) beschriebenen blauen Oxyd, welches bisher als eine Verbindung von Sesquioxydul und Oxydul betrachtet wurde. CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 252). W.]

Die Iridoxydsalze entstehen aus den Salzen der niedrigeren Oxyde durch Kochen derselben an der Luft, oder mit Salpetersäure. Die trocknen Iridoxydsalze sind schwarz, von rothem Pulver; die wässrigen sind im concentrirten Zustande dunkelbraunroth und fast undurchsichtig, in sehr verdünntem rothgelb; sie färben grofse Wassermengen noch deutlich gelb. — Sie lassen beim Abdampfen und Glühen metallisches Iridium. Sie werden durch die folgenden Stoffe entfärbt oder bei gröfserer Concentration gelblich oder blassgrün, gröfstentheils, sofern sie durch dieselben zu [805] Oxydulsalzen reducirt werden, und wenig Chlor färbt sie hierauf grün, mehr Chlor violettroth. VAUQUELIN. Zink, Zinn, Eisen und die meisten Metalle, jedoch nicht Gold und Platin, fällen unter Entfärbung der Lösung einen Theil des Iridiums als schwarzes Pulver. TENNANT. — Hydrothion entfärbt zuerst, und fällt nach einiger Zeit braunes Schwefeliridium; ebenso Hydrothionammoniak, dessen Ueberschuss den Niederschlag leicht wieder löst. H. ROSE. — Iodkalium wirkt entfärbend. H. ROSE. — Salzsaures Zinnoxydul entfärbt, TENNANT, und gibt einen blassbraunen Niederschlag, H. ROSE. — Eisenvitriol entfärbt, VAUQUELIN, und gibt einen schmutzig grünen Niederschlag, H. ROSE, einen weifsen, FISCHER. — Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen blassbraunen. H. ROSE. — Kleesäure entfärbt nach einiger Zeit, H. ROSE, Galläpfeltinctur oder Cyankalium sogleich, TENNANT; eben so Einfach-Cyaneisenkalium, H. ROSE (*Analyt. Chem.*). Dagegen ist nach FISCHER (*Schw.* 53, 117) Cyaneisennatrium und Gallussäure ohne Wirkung. — Ammoniak bewirkt unter Entfärbung einen braunschwarzen Niederschlag, doch bleibt ein Theil des Oxyds ohne Farbe gelöst. VAUQUELIN, H. ROSE. Nur TENNANT schreibt dem Gemisch eine purpurrothe Färbung zu. Die farblose Flüssigkeit bläut sich unter Absatz eines blauen Pulvers, wenn man das meiste überschüssige Ammoniak an der Luft verdunsten lässt, oder durch Einkochen verflüchtigt. H. ROSE. — Ueberschüssiges Kali gibt einen sehr geringen schwarzgrauen Niederschlag; die darüber stehende farblose oder sehr blassgrüne Flüssigkeit ändert beim Erhitzen wenig ihre Farbe; aber hierauf hingestellt, färbt sie sich von oben nach unten immer dunkler violettblau; dampft man sie dann ab, so gibt sie einen blauen Niederschlag, und endlich einen grünweifsen trocknen Rückstand, welcher sich in Wasser unter Abscheidung eines blauen Pulvers zu einer farblosen Flüssigkeit löst. H. ROSE. [Wirkt das Kali und kohlensaure Kali reducirend durch die vom Filter aufgenommene organische Materie?] — Kohlensaures Ammoniak entfärbt die Lösung erst nach einiger Zeit, ohne Niederschlag. H. ROSE. — Einfach-kohlensaures Kali gibt mit salzsaurem Iridoxyd einen starken hellrothbraunen Niederschlag, welcher sich aber allmälig wieder löst bis auf eine Spur eines schwarzbraunen Pulvers. Die so gebildete farblose Lösung färbt sich beim Stehen nicht blau; aber zur Trockne abgedampft und mit Wasser behandelt, gibt sie etwas

blaues Pulver, und die Flüssigkeit bläut sich nach einiger Zeit. H. Rose. — Zweifach-kohlensaures Kali, so wie phosphorsaures Natron, entfärbt die Iridoxydsalze erst nach einiger Zeit, ohne Niederschlag. H. Rose.

Durch Vermischung der Iridoxydsalze mit den Iridoxydulsalzen entstehen Uebergänge von Blau, Grün, Violett u. s. w. Vauquelin.

D. *Iridsesquioxyd.* IrO^3.

Nur in Verbindung mit Salzsäure oder mit Kali bekannt.

[806] Wässriges Dreifach-Chloriridkalium trübt sich nur schwach mit kohlensaurem Kali oder Natron, setzt aber bei der Digestion gallertartiges braungelbes oder grüngelbes Sesquioxydhydrat ab, welches jedoch viel Kali hält. Das Filtrat behält etwas Sesquioxyd mit gelber Farbe gelöst. — Nach dem Trocknen erhitzt, wird das Hydrat unter plötzlichem Knistern und Entwicklung von Sauerstoffgas und Wasserdampf zersetzt, und aus der Retorte geschleudert. Es löst sich in noch feuchtem Zustande in erwärmter Salzsäure mit gelber Farbe. Diese Lösung färbt sich beim Eintrocknen roth und lässt Dreifach-Chloriridkalium, welchem Weingeist keine Spur von freiem Dreifach-Chloririd zu entziehen vermag. Berzelius.

Iridium und Kohlenstoff.

Kohlenstoff-Iridium. — Ein zusammenhängendes Stück Iridium, in die Mitte einer Weingeistflamme gehalten, überzieht sich bald mit einer kohligen, abfärbenden, sanft anzufühlenden Vegetation, welche sich bei geringem Erhitzen entzündet, dann von selbst zu glimmen fortfährt, und 80,2 Procent Iridium lässt. — Das Iridium, auf welchem sich diese kohlige Masse angesetzt hatte, ist dunkelgrau und ganz mit Kohle durchdrungen. — Irgend ein Oxyd des Iridiums, in Kohlenwasserstoffgas oder dem Dampf von Weingeist, Aether oder flüchtigem Oel erhitzt, wird unter Feuererscheinung zu Kohlenstoffiridium reducirt. Berzelius.

			Berzelius.
Ir	99	80,49	80,2
4C	24	19,51	19,8
IrC^4	123	100,00	100,0

Iridium und Phosphor.

Phosphor-Iridium. — Iridium, in Phosphordampf geglüht, nimmt etwas Phosphor auf, und wird zu einer Masse vom Ansehen des Iridiums, welches beim Erhitzen an der Luft unter schwachem Verbrennen in ein Gemeng von Metall und *phosphorsaurem Iridoxydul* verwandelt wird. Berzelius.

Iridium und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefeliridium.* — 1. Das Iridium, in Schwefeldampf geglüht, nimmt ihn unter schwacher Feuerentwicklung auf; doch bleibt ein Theil Iridium unverbunden. Berzelius. — 2. Man glüht eine höhere Schweflungsstufe bei abgehaltener Luft. Böttger (*J. pr. Chem.* 3, 277). — 3. Man fällt ein Iridoxydulsalz durch Hydrothion und wäscht mit Wasser, welches Salmiak oder eine Säure hält, da reines Wasser ein wenig löst. Berzelius. — Nach (2) grau, dem Bleiglanz ähnlich,

schwarzblau, Böttger; nach (3) dunkelgelbbraun, Berzelius. — Zersetzt sich nicht bei starkem Glühen in einem verschlossenen Gefäfse; verwandelt sich beim Rösten unter Entwicklung schwefliger Säure in ein dunkelbraunes basisch-schwefelsaures Salz. Berzelius. — (3) löst sich schon in kalter Salpetersäure unter Bildung von schwefelsaurem Oxydul oder Sesquioxydul, mit dunkelgrüner [807] oder brauner Farbe, wenn die Säure kalt, in unzureichender Menge, einwirkt, oder von schwefelsaurem Oxyd, mit pomeranzengelber Farbe, wenn sie überschüssig und vorzüglich, wenn sie heifs ist. Beigemengtes Schwefelplatin bleibt beim Einwirken der kalten Säure gröfstentheils ungelöst. Berzelius. — (2) löst sich nicht in Salpetersäure, und sehr wenig (nach Böttger gar nicht) in Salpetersalzsäure. Berzelius. — (3) löst sich leichter, als Schwefelplatin, in wässrigem Schwefelkalium; hieraus durch Säuren gefällt, zeigt es sich etwas in reinem Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. Daher färbt sich das zum Waschen des Niederschlages angewandte Wasser, setzt aber beim Verdunsten das meiste Schwefeliridium ab, in Folge der Concentration der noch darin enthaltenen Säure; nur wenn man Salpetersäure zur Fällung anwandte, scheidet sich beim Abdampfen kein Schwefeliridium ab, weil diese dasselbe zu schwefelsaurem Salz oxydirt. Berzelius.

			Böttger (2).
Ir	99	86,09	85,33
S	16	13,91	14,67
IrS	115	100,00	100,00

B. *Anderthalb-Schwefeliridium.* — Man fällt ein Sesquioxydulsalz durch Hydrothion. — Der braunschwarze Niederschlag wird beim Trocknen nicht sauer, entwickelt aber darauf beim Erhitzen anfangs Wasser und schweflige Säure, was beweist, dass einige Oxydation eingetreten war, hierauf Schwefel, bis A bleibt. — Gegen Salpetersäure und Schwefelkalium verhält er sich wie A (3). Löst sich in Wasser ein wenig mit gelber Farbe. Berzelius.

2Ir	198	80,49
3S	48	19,51
Ir^2S^3	246	100,00

C. *Zweifach-Schwefeliridium.* — 1. Man glüht Irid-Salmiak mit gleich viel Schwefel. Vauquelin. — 2. Man glüht Iridpulver mit Schwefel und kohlensaurem Kali oder Natron und wäscht aus. Fellenberg (*Pogg.* 50, 66). — 3. Man fällt wässriges Zweifach-Chloririd oder dessen Verbindung mit Chlorkalium durch Hydrothion. Berzelius. Man wäscht den Niederschlag schnell mit kochendem Wasser, trocknet ihn im Vacuum und erhitzt ihn in einem Strom von kohlensaurem Gas. Fellenberg. — 4. Man verfährt mit Schwefelkohlenstoff, wie bei der Bereitung (3) des Zweifach-Schwefelplatins. Böttger. Setzt die Lösung des Zweifach-Chloririds in Weingeist ein rothes Pulver von noch beigemengt gewesenem Zweifach-Chloriridkalium ab, so ist sie vor dem Zusatz des Schwefelkohlenstoffs zu filtriren. Das Gemisch gesteht schon in 4 Tagen zu einer festen schwarzen Gallerte, welche man, wie beim Platin, gut mit Weingeist und Wasser wäscht, wobei sich allerdings etwas auflöst. Böttger.

Nach (1) schwarzes zusammenhängendes Pulver, Vauquelin; nach (3) dunkelgelbbraunes Pulver, Berzelius; nach (4) schwarz, mit einigen glänzenden Puncten, sandig anzufühlen, zwischen den Zähnen knirschend. Böttger.

[808] Das nach (1) erhaltene lässt beim Glühen an der Luft das Metall. VAUQUELIN. (3) verhält sich beim Trocknen an der Luft und nachherigem Glühen so wie gegen Salpetersäure, Wasser und Schwefelkalium wie B. BERZELIUS. (4) lässt bei heftigem Glühen an der Luft das Metall; es säuert sich nicht an der Luft; es löst sich völlig in Salpetersalzsäure; es wird durch kochendes Ammoniak, Kali oder kohlensaures Natron nicht zersetzt. BÖTTGER. — (2 u. 3) wird in der Kälte durch Chlorgas nicht zersetzt; erst in einer zum Erweichen des Glases gehenden Hitze vollständig in Chlorschwefel und Chloriridium. Ein kleiner Theil des Chloriridiums ist sublimirt, um so mehr, je länger man Chlorgas darüber leitet; der gröfsere bleibt am Zersetzungsorte. Die Menge des aus einer bestimmten Menge von Schwefeliridium erhaltenen Chloriridiums wechselt so, dass nach einem Versuch 81,06, nach einem andern 73,78 Metall darin enthalten sind. Nach ersterem Versuche wäre ein Chloriridium anzunehmen, welches auf 1 At. Chlor noch mehr als 1 At. Iridium hält. FELLENBERG. [Vielleicht zersetzte sich durch zu starke Hitze ein Theil des erzeugten Einfach-Chloriridiums, so dass sich Metall beimengte.]

			VAUQUELIN.	FELLENBERG.		BÖTTGER.
			(1)	(2)	(3)	(4)
Ir	99	75,57	75	75	75,92	74,81
2S	32	24,43	25	25	24,08	25,19
IrS^2	131	100,00	100	100	100,00	100,00

D. *Dreifach-Schwefeliridium.* — Durch Fällen des wässrigen Dreifach-Chloriridkaliums mittelst Hydrothions unter längerem Hinstellen in einer verschlossenen Flasche bei 60°. — Dunkelgelbbrauner Niederschlag, welcher sich beim Trocknen an der Luft und nachherigem Glühen, so wie gegen Salpetersäure, Wasser und Schwefelkalium wie B verhält. BERZELIUS.

Ir	99	67,35
3S	48	32,65
IrS^3	147	100,00

E. *Schwefelsaures Iridoxydul.* — Die Lösung lässt beim Abdampfen eine glänzende braungrüne amorphe Masse, in Wasser mit dunkelgelbgrüner Farbe löslich. BERZELIUS.

F. *Schwefelsaures Iridsesquioxydul.* — Löst man durch Hydrothion frischgefälltes Zweifach- oder Dreifach-Schwefelirid in einer unzureichenden Menge kalter Salpetersäure, so erhält man eine grünbraune oder rothbraune Lösung. BERZELIUS.

G. *Schwefelsaures Iridoxyd.* — Die Lösung des Zweifach- oder Dreifach-Schwefelirids in überschüssiger warmer Salpetersäure ist braungelb, und gibt beim Abdampfen einen gelben dicken Syrup. Bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure bleibt das sich bildende schwefelsaure Iridoxyd gröfstentheils ungelöst, als eine braune amorphe Masse, welche sich dann nach dem Abgiefsen der Salpetersäure in Wasser mit braungelber Farbe löst. Die wässrige Lösung [809] wird durch Alkalien nicht gefällt. Auch in Weingeist leicht löslich. BERZELIUS. — Das getrocknete Salz verliert bei stärkerem Erhitzen Schwefelsäure und lässt ein braunes *basisches Salz*, dem beim Rösten von Schwefeliridium erhaltenen ähnlich. BERZELIUS.

Iridium und Iod.

Zweifach-Iodiridium. — Wässriges Zweifach-Chloriridium liefert beim Kochen mit Iodkalium und Salzsäure IrJ^2 als schwarzes Pulver, welches ungefähr beim Siedpuncte des Quecksilbers sein Iod verliert, und sich weder in Wasser, noch in Säuren löst. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 11, 62).

Iridium und Chlor.

A. *Einfach-Cloriridium.* — a. *Unlösliches.* — Man setzt Iridium in dem fein vertheilten Zustande, wie es durch Reduction des Doppelt-Chloriridkaliums mittelst Wasserstoffgases erhalten wird, bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aus. Das Iridium schwillt zu einem leichten, dunkelolivengrünen, stark abschmutzenden Pulver auf. Dieses, in einer Porcellanretorte heftig geglüht, entwickelt Chlorgas, sublimirt etwas Anderthalb-Chloriridium und Doppelt-Chloriridium, und lässt Metall. Auch das etwa beigemischte Chlorosmium sublimirt sich hierbei gröfstentheils. — Es löst sich nicht in Wasser; in kochender Salzsäure in sehr geringer Menge mit grünlicher Farbe; auch in Salpetersalzsäure ist es kaum löslich. BERZELIUS. Das durch Glühen von Zweifach-Schwefeliridium in Chlorgas erhaltene Einfach-Chloriridium ist krystallisch, olivengrün, etwas glänzend. Es tritt an Wasser eine kleine Menge eines löslichen Chloriridiums ab, mit gelber Färbung. Die hiervon befreite Verbindung wird beim Glühen in Wasserstoffgas unter Salzsäurebildung langsam reducirt; durch Glühen mit kohlensaurem Kali wird sie zersetzt unter Abscheidung von dunkelgrauem Oxyd. Aber sie bleibt unzersetzt unter wässrigem Hydrothionammoniak, so wie beim Kochen mit Salzsäure, Salpetersäure, Salpetersalzsäure, Vitriolöl, Kali oder kohlensaurem Kali. FELLENBERG (*Pogg.* 50, 66).

b. *Lösliches.* — Man zersetzt a durch wässriges Kali, behandelt das abgeschiedene Oxydul mit Salzsäure, in deren Ueberschuss es sich zum Theil löst, und dampft das braungrüngelbe Filtrat ab, wobei es gelb wird, und am Glase das Einfach-Chloriridium als eine durchsichtige gelbe Masse zurücklässt, die sich, wenn sie nicht zu stark erhitzt wurde, in wenig kochendem Wasser völlig mit gelber Farbe löst, während bei starkem Wasserzusatz das meiste Chloriridium mit grünbrauner Farbe gefällt wird, wobei die Flüssigkeit gelbgrün bleibt. — Wahrscheinlich hält b etwas Salzsäure chemisch gebunden. BERZELIUS.

			FELLENBERG.
Ir	99	73,66	73,78
Cl	35,4	26,34	26,22
IrCl	134,4	100,00	100,00

⌈Nach CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 255) ist die Darstellung von Einfach-Chloriridium und seiner Doppelsalze eine noch zu lösende Aufgabe. Er hält alle von BERZELIUS und Anderen als Einfach-Chloriridium beschriebene Präparate für Anderthalb-Chloriridium oder für Gemenge desselben mit metallischem Iridium. Er fand, dass Zweifach-Chloriridium durch schweflige Säure, Hydrothion, Einfach-Chlorzinn, Ferrocyankalium, Weingeist und andere Reductionsmittel zu Anderthalb-Chloriridium reducirt wird; aber weiter geht die Reduction nicht, nur dass zuweilen metallisches Iridium ausgeschieden wird, doch ohne vorhergegangene Bildung von Einfach-Chloriridium. Der graue Körper, welchen BERZELIUS durch Behandeln von pulverförmigem Iridium in Chlorgas erhielt, ist nach CLAUS ein Gemenge von Anderthalb-Chloriridium mit Iridiummetall; wenn

er fein zerrieben und abermals mit Chlorgas behandelt wird, so absorbirt er Chlor, ohne seine Farbe zu verändern und seine Zusammensetzung nähert sich der des Anderthalb-Chloriridiums. Wird er mit Kochsalz gemengt bei ungefähr derselben Temperatur wie vorher mit Chlorgas behandelt, so entsteht eine Masse, die beim Behandeln mit Wasser metallisches Iridium gibt. W.]

[810] B. *Anderthalb-Chloriridium.* — 1. Sublimirt sich beim Erhitzen von reinem oder mit Salpeter gemengtem Iridium in Chlorgas oder beim Glühen des Einfach-Chloririds für sich. — 2. Man glüht Iridium mit Salpeter, entzieht der Masse durch überschüssige erwärmte Salpetersäure das Kali (nebst wenig Iridium), und löst den Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser in Salzsäure, wobei sich Chlor entwickelt, und kein Zweifach-Chloririd bildet. Die dunkelgelbbraune Lösung gibt beim Abdampfen einen Syrup, dann eine schwarze amorphe Masse. — Das nach (1) erhaltene ist braungelb und amorph, und löst sich nicht in Wasser. Das nach (2) erhaltene ist schwarz, wird, wenn man es nicht zu stark erhitzte, an der Luft feucht und bildet mit Wasser eine je nach der Concentration rothbraune, dunkelgelbrothe, braungelbe oder gelbe Lösung. Bei Verunreinigung mit weniger Einfach-Chloriridium ist sie grün, mit mehr blau oder purpurfarben. So weit erhitzt; dass sich Salzsäure entwickelt, löst es sich nur theilweise in Wasser, unter Abscheidung eines braunen flockigen basischen Salzes. BERZELIUS.

2Ir	198	65,09
3Cl	106,2	34,91
Ir^2Cl^3	304,2	100,00

C. *Zweifach-Chloriridium.* — 1. Man zersetzt in Wasser vertheilten Irid-Salmiak mittelst durchgeleiteten Chlorgases. VAUQUELIN. Hierbei hat man sich vor dem sich bildenden Chlorstickstoff zu hüten. BERZELIUS. — 2. Man digerirt gelinde wässriges Anderthalb-Chloririd mit Salpetersalzsäure. BERZELIUS. — 3. Man löst den nicht in Salpetersäure löslichen Rückstand von der Analyse des Osmiumiridiums in sehr concentrirter Salpetersalzsäure (III, 704, ganz zu Ende von Nr. 27 β). BERZELIUS. — Eine dieser Lösungen lässt beim Abdampfen bei höchstens 40° zur völligen Trockne unter Verflüchtigung des Wassers und der überschüssigen Säure und Bildung von wenig Anderthalb-Chloriridium das trockne Zweifach-Chloriridium als eine schwarze, an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchscheinende, durch Risse in ein grobes Pulver zerfallene Masse. BERZELIUS. — THOMSON (*Schw.* 47, 59) erhielt es in braunschwarzen, glänzenden Tetraedern von sehr bitterm und herbem Geschmack, welche beim Rothglühen 2,625 Proc. Wasser ausgaben, und nach heftigem Glühen blofs 44,26 Proc. Iridium liefsen. — Es hält ziemlich starke Hitze ohne Zersetzung aus; entwickelt bei stärkerem Erhitzen in einer Retorte, sofern es etwas Wasser hartnäckig zurückhält, zuerst etwas Salzsäure, wobei Iridiumoxyd frei wird, und die Löslichkeit im Wasser verloren geht; darauf Chlor, wobei zuerst niedrigeres Chloriridium, dann Metall bleibt. BERZELIUS.

Ir	99	58,30
2Cl	70,8	41,70
$IrCl^2$	169,8	100,00

[811] *Wässriges Zweifach-Chloriridium* oder *salzsaures Iridoxyd.* — Die trockne Verbindung zerfliefst an der Luft und löst sich

leicht in Wasser. Freie Säure haltend erhält man die Lösung nach den 3 so eben beschriebenen Weisen. Die concentrirte Lösung ist ölig und fast schwarz und lässt das Licht an den Kanten mit gelbrother Farbe durchfallen; bei immer weiterer Verdünnung wird sie braunroth, rothgelb und endlich bei sehr viel Wasser gelb. Sie entwickelt beim Kochen Chlor durch Bildung von Anderthalb-Cloririd. Die weingeistige Lösung lässt beim Abdampfen, wobei sich ein ätherischer Geruch entwickelt, fast blofs Anderthalb-Cloririd. BERZELIUS. — Die bis zur gelben Färbung verdünnte Lösung wird entfärbt durch Hydrothion, Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Kalk, Zinkvitriol, Eisenvitriol, Cyaneisenkalium und Gallussäure, auch in 24 Stunden durch Zink und Eisen; unter Erzeugung weniger gelber Flocken durch salzsaures Zinnoxydul; unter Erzeugung reichlicher pomeranzengelber durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Ohne entfärbende Wirkung sind: Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Klee-, Wein-, Citron- und Essig-Säure, salzsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd und Kupferoxyd. THOMSON.

[Beim Vermischen einer mäfsig concentrirten Lösung von Zweifach-Chloriridium mit Kalilauge entsteht zuerst ein kirschrother Niederschlag, der aus kleinen Krystallen von Zweifach-Chloriridkalium besteht, sich aber bald wieder mit olivengrüner Farbe auflöst. Bei Zusatz von starkem Weingeist wird nun ein weifser, etwas grünlicher Niederschlag von Anderthalb-Chloriridkalium ausgeschieden, der in Wasser leicht löslich ist. — Hiernach scheint das Kali aus dem Zweifach-Chloriridium Chlor aufzunehmen, ohne dafür Sauerstoff daran abzugeben, so dass, wie bei der Einwirkung von freiem Chlorgas, chlorsaures Kali dabei entsteht. Die so entstandene Anderthalb-Chloriridverbindung wird in der Kälte durch Kali nicht zersetzt; beim Erwärmen wird die olivengrüne Farbe in blassgelb verwandelt; alsdann ist das Anderthalb-Chloririd zersetzt und Sesquioxydul gebildet, welches in Kali gelöst bleibt. Wird aber die Flüssigkeit einige Zeit erhitzt, so absorbirt sie Sauerstoff; das Sesquioxydul wird zu Oxyd und scheidet sich als blauer Niederschlag aus. CLAUS. W.]

Das Zweifach-Chloriridium verbindet sich mit basischen Chlormetallen, und löst sich leicht in Weingeist. BERZELIUS.

D. *Iridoxyd-Zweifach-Chloririd.* — Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des Doppelt-Chloriridkaliums mit wenig salpetersaurem Quecksilberoxydul in gelbbraunen Flocken nieder, während in der Flüssigkeit Aetzsublimat bleibt. Bei einem gröfseren Verhältnisse von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt ein hellgelbes Gemenge desselben mit Kalomel nieder, welches sich bei der Digestion mit der Flüssigkeit in Einfach-Chloriridium verwandelt, womit grüne Färbung des Niederschlags eintritt. BERZELIUS.

E. *Dreifach-Chloriridium.* — Blofs in Verbindung mit Chlorkalium bekannt.

Ir	99	48,24
3Cl	106,2	51,76
$IrCl^3$	205,2	100,00

[Nach CLAUS ist dieses sogenannte Dreifach-Chloriridium eine Rutheniumverbindung, welche bei den Untersuchungen von BERZELIUS aus Ruthenium-haltendem Iridium entstanden war. W.]

Iridium und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Iridoxydul.* — Das Oxydulhydrat gibt mit Salpetersäure eine schmutzig grüne Lösung, welche sich allmälig purpurn färbt. Dampft man sie aber dann bei gelinder Wärme zur Trockne ab, und löst wieder in Wasser, so erhält man wieder eine grüngelbe Flüssigkeit. BERZELIUS.

B. *Iridsesquioxydul-Ammoniak.* — Ammoniak fällt aus dem salzsauren Iridsesquioxydul ein braunes Hydrat, welches Ammoniak hält,

und sich daher beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen reducirt. BERZELIUS.

[C. *Iridoxydul-Ammoniak.* — SKOBLIKOFF (*Bulletins de St. Petersbourg*, 11, 25) hat Salze dargestellt, welche die Basen $2NH^3,IrO$ und NH^3,IrO enthalten, und also den Salzen von REISETS chlorfreien Platinbasen (III, 733 C, a, und b) entsprechen. In freiem Zustande sind die Basen nicht dargestellt. Sie würden nach GERHARDT als *Diiridosamin* und *Iridosamin* zu bezeichnen sein.

D. *Schwefelsaures Iridoxydul-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,IrO,SO^3$. — Man behandelt die Verbindung $2NH^3,IrCl$ (E, a) mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure. Es entweicht Salzsäure und das schwefelsaure Salz krystallisirt in rhombischen Säulen. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heifsem; in Weingeist fast unlöslich.

	Berechnung.		SKOBLIKOFF.	
Ir	98,7	54,61	54,65	54,67
$2NH^3$	34,0	18,69	18,74	18,76
SO^3	40,0	22,14	22,11	22,14
O	8,0	4,56		
$2NH^3,IrO,SO^3$	180,7	100,00		

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH^3,IrO,SO^3. — Man erwärmt das gelbe Salz $NH^3,IrCl$ (E, b) mit verdünnter Schwefelsäure. — Grofse pomeranzengelbe Blätter; in heifsem Wasser leicht löslich.

	Berechnung.		SKOBLIKOFF.
Ir	98,7	60,57	60,43
NH^3	17,0	10,43	10,39
SO^3	40,0	24,52	24,45
O	8,0	4,48	
NH^3,IrO,SO^3	163,7	100,00	

E. *Einfach-Chloririd-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — $2NH^3,IrCl$. — Man kocht anhaltend das Salz b mit Ammoniak; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich daraus ein weifslicher Niederschlag ab. Mit Alkalien entwickelt sich daraus in der Kälte kein Ammoniak, beim Erhitzen nur wenig.

	Berechnung.		SKOBLIKOFF.	
Ir	98,7	58,68	57,13	58,24
$2NH^3$	34,0	20,09	20,53	20,70
Cl	35,4	20,23	20,95	20,51
$2NH^3,IrCl$	168,1	100,00	98,61	99,45

]

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — $NH^3,IrCl$. — 1. Aus den Lösungen des mit Salmiak oder Chlorkalium verbundenen Einfach-Chloririds fällt Ammoniak ein hellgrüngraues Pulver. Dasselbe schmilzt etwas beim Erhitzen, entwickelt unter Aufblähen [812] erst Ammoniak, dann Salzsäure und Salmiak und lässt 56,5 Proc. Iridium; ist also wohl Einfach-Chloririd-Ammoniak. BERZELIUS. — Auch beim Uebergiefsen von gepulvertem Zweifach-Chloririd-Kalium mit Ammoniak bildet sich unter, von Stickgasentwicklung herrührendem, Aufbrausen eine braune Flüssigkeit und ein grauweifser Niederschlag. Die braune Flüssigkeit lässt beim Abdampfen und Wiederauflösen in sehr wenig Wasser noch etwas grauweifses Pulver und gibt eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher Weingeist gelbbraunen Einfach-Chloririd-Salmiak fällt. — Der grauweifse Niederschlag ist nach dem Trocknen hellgrüngrau und zeigt die oben

angeführten Verhältnisse des Einfach-Chloririd-Ammoniaks. BERZELIUS. — [2. Man löst Einfach-Chloriridium (durch Erhitzen von Zweifach-Chloriridium als harzartige braune Masse erhalten) in kohlensaurem Ammoniak. Wird die Lösung mit Salzsäure etwas übersättigt, so entsteht ein gelber körniger Niederschlag, der in kaltem und heifsem Wasser unlöslich ist. L.]

		BERZELIUS.		SKOBLIKOFF.	
NH^3	17	11,23		11,26	10,58
Ir	99	65,39	65,5	65,24	64,79
Cl	35,4	23,38		23,43	23,33
$NH^3,IrCl$	151,4	100,00		99,93	98,70

[F. *Zweifach-Chloririd-Ammoniak.* — $2NH^3,IrCl^2$. — Man behandelt das salpetersaure Salz L mit Salzsäure; es entsteht ein violetter Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem Wasser leicht löslich ist; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten violette Krystalle ab. — Salpetersaures Silber fällt daraus nur die Hälfte des Chlors. — Dieses spricht dafür, dass der Verbindung die Formel: $2NH^3,IrCl,Cl$ zukommt, dass sie also eine Chlorverbindung ist, welcher den im Folgenden beschriebenen Sauerstoffsalzen der Basis $NH^3,IrClO$ entspricht.

	Berechnung.		SKOBLIKOFF.
Ir	98,7	48,46	48,38
$2NH^3$	34,0	16,68	16,72
2Cl	70,8	34,86	34,87
$2NH^3,IrCl^2$	203,5	100,00	99,97

L.]

G. *Einfach-Chloririd-Salmiak* oder *Einfach-Chloririd-Ammonium.* — $NH^4Cl,IrCl$. — Wässriges Anderthalb-Chloririd, mit Salmiak gelinde erwärmt, zerfällt in niederfallenden Zweifach-Chloririd-Salmiak und in eine grüne Lösung von Einfach-Chloririd-Salmiak, bei deren Abdampfen eine grüne, in wässrigem Weingeist lösliche Krystallmasse bleibt. BERZELIUS.

H. *Anderthalb-Chloririd-Salmiak* oder *Anderthalb-Chloririd-Ammonium.* — Vermischt man das Anderthalb-Chloriridium, in wenig Wasser gelöst, mit weniger Salmiak, als zu seiner völligen Umwandlung in das Chlorsalz nöthig ist, so bleibt bei freiwilligem Verdunsten eine braunschwarze, amorphe, an der Luft trocken bleibende Masse, in Wasser, nicht in Weingeist löslich, und aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Weingeist einem Theil nach als braunes Pulver fällbar. — Bei überschüssigem Salmiak, und besonders beim Erwärmen des Gemisches färbt es sich schmutziggrün, und setzt Doppel-Chloririd-Salmiak ab, während Einfach-Chloririd-Salmiak gelöst bleibt. BERZELIUS.

I. *Zweifach-Chloririd-Salmiak* oder *Zweifach-Chloriridammonium.* — *Iridsalmiak.* — Wird aus der concentrirten wässrigen Lösung des Anderthalb- oder Zweifach-Chloririds, oder des Zweifach-Chloriridnatriums durch Salmiak als dunkelkirschrothes Pulver gefällt. — *Darstellung* (III, 701, Nr. 24). — Kleine rothschwarze Oktaeder von dunkelrothem Pulver, isomorph mit dem Platinsalmiak. — Lässt beim Glühen 45 Proc. graues schwammiges Irid. VAUQUELIN. Wird, in Wasser vertheilt, durch Chlorgas unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Salzsäure in salzsaures Iridoxyd mit überschüssiger Säure verwandelt.

Descotils. — 1 Th. des Salzes löst sich in 20 Th. kaltem Wasser mit dunkelbraunrother Farbe; aber noch 40000 Th. Wasser färbt es merklich gelb. Vauquelin. Die wässrige Lösung, mit Ammoniak übersättigt, gibt ein blassgelbes Gemisch, welches im Lichte wasserhell wird und sich dann purpurn, dann violett, und endlich schön blau färbt. Vauquelin.

Aus einem wässrigen Gemisch von salzsaurem Platinoxyd und salzsaurem Iridoxyd fällt Salmiak ein Gemisch von Platinsalmiak und Iridsalmiak, und [813] schon eine kleine Menge des letzteren ertheilt ersterem eine ziegelrothe Farbe. Descotils. Ein Iridreicheres Gemisch der Art aus der Petersburger Platinmanufactur findet sich auf der folgenden Tabelle von Hermann (*Pogg.* 37, 408) untersucht.

Iridsalmiak.		Krystallisirt.	Vauquelin.	Platin-Irid-Salmiak.			Hermann.
NH^4Cl	53,4	23,92		$4NH^4Cl$	213,6	23,92	
				Pt	99	11,09	10,59
Ir	99	44,36	45	3Ir	297	33,27	31,76
				Pd	.	.	1,25
2Cl	70,8	31,72		8Cl	283,2	31,72	
$NH^4Cl,IrCl^2$	223,2	100,00			892,8	100,00	

[K. *Schwefelsaures Chloriridoxydul-Ammoniak.* — $2NH^3,IrClO,SO^3$. — Man behandelt das salpetersaure Salz L mit verdünnter Schwefelsäure. Feine grünliche nadelförmige Krystalle. In heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem. Skoblikoff.

2N	28	12,45		
6H	6	2,77	2,84	
Ir	98,7	45,65	45,64	
Cl	35,4	16,40	16,37	16,38
O	8	4,22		
SO^3	40	18,51	18,46	18,35
$2NH^3,IrClO,SO^3$	216,1			

L. *Salpetersaures Chloriridoxydul-Ammoniak.* — $2NH^3,IrClO,NO^5$. — Man erhitzt die gelbe Verbindung $NH^3,IrCl$ (E, b) mit Salpetersäure; sie wird braun und verwandelt sich in eine gelbe, körnige, krystallische Masse, die sich leicht in Wasser löst. Man darf von der Salpetersäure nur wenig mehr als die zur Umwandlung erforderliche Menge zusetzen, weil sonst eine nicht krystallisirbare Masse entsteht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man gelbe, blättrige, glänzende Krystalle.

	Berechnung.		Skoblikoff.	
3N	42	18,25		
6H	6	2,61	2,75	
Ir	98,7	42,87	42,85	42,85
Cl	35,4	15,42	15,41	15,41
6O	48	20,85		
$2NH^3,IrClO,NO^5$	230,1	100,00		

L.]

Iridium und Kalium.

A. *Iridoxydul-Kali.* — Beim Kochen von Einfach-Chloriridium mit wässrigem Kali bleibt etwas vom erzeugten Oxydul im überschüssigen Kali gelöst. Das Filtrat färbt sich durch höhere Oxydation allmälig purpurroth, dann dunkelblau. Auch beim Fällen des wässrigen Einfach-Chloriridkaliums durch kohlensaures Kali bleibt etwas Oxydulhydrat im überschüssigen Alkali mit gelbgrüner Farbe gelöst. Berzelius.

Glüht man Iridium mit Kalihydrat oder Salpeter, so oxydirt es sich auf Kosten der Luft oder der Salpetersäure, und bildet einen blauschwarzen Staub, welcher sich zum Theil durch überschüssiges Kali in Wasser mit schön blauer Farbe löst, während ein Theil, wahrscheinlich mit überwiegendem Iridoxyd, zurückbleibt, der sich aber in Salzsäure mit blauer Farbe löst. — Hatte sich das Metall beim Glühen stärker oxydirt, so erscheint die Lösung des schwarzen Pulvers in Wasser purpurfarben. VAUQUELIN.

B. *Iridsesquioxydul-Kali.* — 1. Fällt man salzsaures Sesquioxydul durch Kali, so hält das niederfallende dunkelbraune Hydrat immer etwas Kali s. Iridsesquioxydulhydrat (III, 810). — 2. Durch Weifsglühen des Iridiums mit Salpeter erhält man die Verbindung am besten. Sie löst sich in wenig lauwarmem Wasser mit gelbbrauner Farbe; aber beim Verdünnen mit Wasser setzt die Lösung nach einiger Zeit viel Oxyd ab, beim Kochen sogleich. Beim Filtriren färbt sie das Papier grünlich und verstopft es durch gebildetes Oxydulhydrat. — 3. Glüht man fein vertheiltes Iridium mit Kalihydrat und entweder mit Salpeter oder in Berührung mit Luft, so entsteht eine dunkelgelbbraune Verbindung, theilweise in Wasser löslich. — *α*. Der nicht gelöste Theil besteht aus viel Sesquioxydul und wenig Kali, und hält Iridium und Iridoxydul beigemengt, die beim Auflösen des Sesquioxyduls in Säuren zurückbleiben. — *β*. Die Lösung ist tief braungelb; sie enthält verhältnissweise mehr Kali; sie setzt bei unbedeutenden reducirenden Einflüssen Oxydul [Hydrat] ab, desto leichter, je verdünnter die Flüssigkeit. — 4. Schmelzt man Iridoxyd mit kohlensaurem Kali bei sehr starker Hitze im offenen Platin- oder Silber-Tiegel, so erhält man unter Austreibung der Kohlensäure gelbes oder braungelbes Sesquioxydul-Kali. Nimmt man die Masse trocken aus dem Tiegel, so erscheint [814] dieser blank; löst man sie aber im Tiegel in heifsem Wasser auf, so bedeckt sich das Platin oder Silber mit einer dunkeln grünbraunen Oxydhaut. — 4. Auch beim Glühen des Zweifach-Chloriridkaliums mit kohlensaurem Kali bis zur völligen Zersetzung bleibt eine Masse, aus welcher Wasser Sesquioxydulkali mit gelber Farbe aufnimmt. BERZELIUS. — Das Sesquioxydul, mit kohlensaurem Kali gelinde geglüht, geht keine Verbindung ein. BERZELIUS.

⌈C. *Iridiumsesquioxyd-Kali.* — Iridsaures Kali. — Wenn man reines Iridium 2 Stunden mit einer hinreichenden Menge Salpeter im Silbertiegel glüht, so erhält man eine schwärzlichgrüne Masse, die sich zum Theil in Wasser mit tief indigblauer Farbe löst (basisches iridsaures Kali), zum Theil als schwarzblaues Krystallpulver ungelöst bleibt (saures iridsaures Kali). Dieses Pulver ist nach dem Waschen vollkommen neutral und geschmacklos, gibt mit Salzsäure eine grofse Menge Chlor und löst sich in der Säure vollständig mit indigblauer Farbe. Es enthält 61,79 Proc. Iridium, 14,99 Proc. Sauerstoff, 11,89 Kali und 11,33 Wasser. Der Kaligehalt ist veränderlich, Iridium und Sauerstoff zeigen aber unveränderlich das Verhältniss von 1 At. Iridium auf 3 At. Sauerstoff. W.⌉

D. *Schwefel-Iridkalium.* — Iridstaub, mit kohlensaurem Kali und Schwefel einige Zeit in glühendem Fluss erhalten, gibt nach dem Erkalten mit Wasser, unter Ausscheidung von Einfach-Schwefeliridium (Zweifach-Schwefeliridium, FELLENBERG), eine grüne Lösung, aus welcher Säuren Schwefeliridium fällen. BERZELIUS.

⌈E. *Schwefligsaures Iridoxydul-Kali.* — Scheidet sich als

weifses Pulver aus, wenn die Lösung, woraus das Salz G krystallisirt ist, stark eingedampft wird. Es wird mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Chlorbaryum einen in Salzsäure löslichen Niederschlag gibt. — Weifses Pulver von etwas krystallischem Aussehen, fast geschmacklos und unlöslich in Wasser. In Salzsäure löst es sich leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure und verwandelt sich in ein gelbes nadelförmiges Salz, worin 3 At. schweflige Säure durch 3 At. Chlor vertreten sind. In Kali ist es leichter löslich als in Wasser. Die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen nach einiger Zeit, indem sich blaues Iridoxydhydrat ausscheidet. Das krystallische Salz enthält 3 At. Wasser, die bei 180° entweichen. Bei höherer Temperatur findet vollständige Zersetzung statt, indem schweflige Säure und Schwefel entweichen und ein Gemenge von Iridium und schwefelsaurem Kali zurückbleibt.

Wasserfrei.			Claus.	
3KO	141,6	34,64	34,29	34,48
Ir	99,0	24,15	24,74	24,33
O	8,0	1,95	0,27	0,72
$5SO^2$	160,0	39,26	40,70	40,47
$3(KO,SO^2) + IrO,2SO^2$	408,6	100,00	100,00	100,00

Krystallisirt.			Claus.
3KO	141,6	31,22	
Ir	99,0	21,82	
O	8,0	1,76	
$5SO^2$	160,0	35,27	
5HO	45,0	9,93	10,00
$3(KO,SO^2) + IrO,2SO^2 + 5Aq$	453,6	100,00	W.]

F. *Einfach-Chloriridkalium.* — KCl,IrCl. — 1. Man dampft die Lösung des Einfach-Chloriridiums in Salzsäure mit Chlorkalium ab. — 2. Man fügt zu einer Lösung des Anderthalb-Chloriridiums in Weingeist Chlorkalium, und destillirt den Weingeist ab. Hierbei fällt unter Abscheidung von etwas metallischem Iridium ein Theil des Einfach-Chloriridkaliums nieder; der andere bleibt mit grünbrauner Farbe gelöst, und gibt beim Abdampfen undeutliche Krystalle, welche in feuchtem Zustande dunkelgrün, nach dem Trocknen gelbgrün erscheinen. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, der es jedoch aus der wässrigen Lösung nicht vollständig fällt. Berzelius. — [Dieses ist nach Claus eine Verbindung des Anderthalb-Chloriridiums (III, 815). Berzelius hat keine Analyse angegeben. W.]

G. *Anderthalb-Chloriridkalium.* — [a. *Mit 3 At. Chlorkalium.* — Wird Zweifach-Chloriridkalium in der 8fachen Gewichtsmenge Wasser vertheilt und in die Flüssigkeit schweflige Säure geleitet, bis alles Salz gelöst ist, so ist das Zweifach-Chloriridium zu Anderthalb-Chloriridium reducirt, indem zugleich Salzsäure und Schwefelsäure gebildet sind; alles mit dem Iridium verbundene Platin, Palladium, Osmium oder Ruthenium, womit das Iridiumsalz etwa verunreinigt war, bleibt ungelöst. Setzt man zu der Flüssigkeit eine sehr starke Lösung von kohlensaurem Natron, um die freien Säuren zu neutralisiren, so entsteht ein olivengrüner Niederschlag, der aus kleinen diamantglänzenden Säulen besteht, und $3KCl,Ir^2Cl^3 + 6Aq$ ist. Dieselbe Verbindung entsteht,

wenn Zweifach - Chloriridkalium für sich oder mit dem dritten Theil kohlensauren Kali's schwach geglüht, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung krystallisiren gelassen wird. Dieses Verfahren ist jedoch weniger vortheilhaft, da ein grofser Theil des Salzes dabei vollständig zersetzt wird, indem sich metallisches Iridium ausscheidet. — Das krystallisirte Salz verwittert leicht in trockner Luft; in Weingeist ist es unlöslich, leicht löslich in Wasser. Salpetersaures Silberoxyd gibt sogleich einen Niederschlag, in welchem das Kalium durch Silber ersetzt ist.

Lufttrocken.			Claus (im Mittel).	Oder:		
3K	141,6	22,30	22,48	3KCl	247,8	42,47
2Ir	198,0	37,35	37,25	Ir^2Cl^3	304,2	57,53
6Cl	212,4	40,35	40,25			
$3KCl+Ir^2Cl^3$	552,0	100,00	99,98		552,0	100,00

Krystallisirt.			Claus.
3KCl	247,8	40,90	
Ir^2Cl^3	304,2	50,19	
6HO	54,0	8,91	9,45
$3KCl,Ir^2Cl^3 + 6Aq$	606,0	100,00	

Die Lösung, aus welcher durch kohlensaures Kali der gröfste Theil des Salzes ausgefällt ist, behält ihre olivengrüne Farbe; einige Zeit erhitzt, wird sie roth und dann hellgelb. Es bilden sich dabei verschiedene Verbindungen, welche bei dem Abdampfen oder beim Vermischen der concentrirten Lösung mit Wasser sich mit einander gemengt abscheiden und schwer in reinem Zustande zu erhalten sind. Sie enthalten alle schweflige Säure, Chlor und Iridoxydul, sie sind in Wasser wenig löslich, geben beim Erhitzen schweflige Säure, lösen sich ziemlich leicht in heifser Salzsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure und verwandeln sich in leicht lösliche krystallische Salze. (Siehe weiter unten.) Claus (*Ann. Pharm.* 63, 341). W.] — 1. Man versetzt die wässrige Lösung des Anderthalb-Chloriridiums mit weniger Chlorkalium, als zu seiner völligen Umwandlung in das Chlorsalz erforderlich ist, und lässt bei gewöhnlicher Temperatur oder in sehr gelinder Wärme verdunsten. Bei Ueberchuss von Chlorkalium und beim Erwärmen färbt sich das Gemisch schmutziggrün, und setzt Zweifach-Chloriridkalium ab, während Einfach-Chloriridkalium gelöst bleibt. — 2. Man erhitzt ein Gemenge von Zweifach-Chloriridkalium und fein vertheiltem Iridium in einer Glasretorte bis zum Glühen, zieht die nicht geschmolzene Masse mit Wasser aus, dampft die Lösung ab, wo etwas unzersetztes Zweifach-Chloriridkalium anschiefst, und dampft die abgegossene Flüssigkeit weiter ab. — Braunschwarz (wenn Einfach-Chloriridkalium beigemengt ist, ins Grüne); amorph; luftbeständig, leicht in Wasser mit dunkelbrauner Farbe, nicht in Weingeist löslich, welcher aus der concentrirten wässrigen Lösung einen Theil des Salzes als braunes Pulver fällt, daher sich das Salz durch Fällen mit Weingeist reinigen lässt. Berzelius. — Beim Abdampfen der wässrigen Lösung zur Trockne erhält man bisweilen ein Gemenge von Zweifach-Chloriridkalium und einem dunkelblauen oder dunkelgrünen Chlorsalze, welches, als leichter löslich, durch wenig Wasser ausgezogen werden kann, und aus welchem Kali das blaue Oxyd fällt. Hatte man vorher Chlorkalium zugefügt, so ist die über dem Zweifach-Chloriridkalium stehende Flüssigkeit blau oder violett (bei Eisengehalt grün); aber sie setzt bald Einfach-Chloriridkalium ab, während Anderthalb-Chloriridkalium mit gelbbrauner Farbe gelöst bleibt. Berzelius.

[815]

Bei 100° getrocknet.			Berzelius.
2KCl	149,2	32,91	32,00
2Ir	198	43,67	43,91
3Cl	106,2	23,42	24,09
$2KCl,Ir^2Cl^3$	453,4	100,00	100,00

H. *Zweifach-Chloriridkalium.* — 1. Man leitet über ein schwachglühendes inniges Gemenge von fein vertheiltem Iridium und Chlorkalium Chlorgas, löst die ungeschmolzene, schwarzbraune Masse in heifsem Wasser, filtrirt die Lösung vom unveränderten Iridium ab, dampft sie (um etwa vorhandenes Anderthalb-Chloriridkalium mit mehr Chlor zu versehen) mit Salpetersalzsäure zur Trockne ab, zieht das überschüssige Chlorkalium durch kleine Mengen von kaltem Wasser aus, löst den Rückstand in kochendem Wasser, und dampft die Lösung unter Zusatz von wenig Salpetersalzsäure zur Krystallisation ab. Auch kann man aus der schwarzbraunen Masse zuerst durch kaltes Wasser das freie Chlorkalium ausziehen, dann durch kochendes das Chlorsalz. Berzelius. — 2. Man fügt Chlorkalium zu wässrigem Zweifach-Chloriridium. Vauquelin. — Wird gelegentlich erhalten bei der Analyse des Platinerzes (III, 704, Nr. 27). — Kleine glänzende rothschwarze reguläre Oktaeder von dunkelrothem Pulver. Vauquelin. — Verknistert in der Hitze. Vauquelin. Zersetzt sich nicht bei gelindem Rothglühen, wird bei stärkerem in Anderthalb-Chloriridkalium verwandelt, Berzelius, und lässt bei noch stärkerem Glühen Irid mit Chlorkalium, Vauquelin. Glüht man heftig, bis zur Verdampfung des Chlorkaliums, so bleibt das Iridium als ein aus metallglänzenden Schuppen bestehendes Skelett. Wöhler (*Pogg.* 31, 167). — Wird beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas unter Verlust von 29 Proc. Chlor in ein Gemeng von Iridium und Chlorkalium verwandelt. Berzelius. Zeigt gegen überschüssiges wässriges Kali dasselbe Verhalten, wie Iridsalmiak gegen überschüssiges Ammoniak. Vauquelin. — Löst sich langsam in kaltem Wasser, in 15 Th. kochendem, woraus beim Erkalten nur $^1/_3$ anschiefst. Vauquelin (*Ann. Chim.* 88, 234; 90, 260). Löst sich in gepulvertem Zustande schnell in reinem kochenden Wasser zu einer tiefrothen, in dünnen Schichten gelben Flüssigkeit; löst sich nicht in mit Chlorkalium und andern Salzen gesättigtem Wasser und in Weingeist, und wird daher aus der wässrigen Lösung durch Weingeist, besonders wenn er Chlorkalium gelöst enthält, vollständig als dunkelrothes Pulver gefällt. Berzelius.

			Vauquelin.
KCl	74,6	30,52	
Ir	99	40,51	37
2Cl	70,8	28,97	
$KCl,IrCl^2$	244,4	100,00	

Dieses Iridsalz krystallisirt mit dem entsprechenden, ihm isomorphen Platinsalze nach wechselnden Verhältnissen zusammen. Eine Verbindung der Art, von Hermann (*Pogg.* 37, 408) untersucht, hielt 8 Proc. (1 At.) Irid auf 32 Proc. (4 At.) Platin.

I. *Dreifach-Chloriridkalium.* — Wenn man das mit Salpeter geglühte, möglichst reine Osmiumiridium (III, 704, Nr. 23) [816] mit Salpetersalzsäure destillirt, den Rückstand in der Retorte in Wasser löst, und das Filtrat zur Trockne abdampft, dann hintereinander mit kleinen Mengen Wasser auszieht, so erscheint die erste Lösung schwach

gefärbt, und enthält fast blofs Chlorkalium; die folgenden Lösungen erscheinen dunkel rosenroth, wegen Gehaltes an Dreifach-Chloririd-kalium, und die letzten gelb durch Auflösung des Zweifach-Chloririd-kaliums, welches am meisten beträgt. Man dampft die rothen Lösungen für sich ab, befreit den gepulverten Rückstand durch Weingeist von 0,84 spec. Gewicht, der sich nur schwach röthet, vom überschüssigen Chlorkalium, löst das rückständige braune Pulver in Wasser und lässt die rosenrothe Lösung freiwillig verdunsten, wo die Verbindung krystallisirt. Man erhält dieselbe nicht, wenn man die wässrige Lösung von Zweifach-Chloriridkalium mit Chlorgas sättigt, oder sie mit Salpetersalzsäure oder chlorsaurem Kali und Salzsäure abdampft. — Bei auffallendem Lichte braune, bei durchfallendem rubinrothe rhombische Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, dem Anderthalb-Chlorrhodiumkalium täuschend ähnlich. Zerfällt, nach völligem Trocknen in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, in 24,17 Proc. Chlor, die als Salzsäure entweichen, 23,92 Iridium und 51,91 Chlorkalium. Seine rosenrothe wässrige Lösung setzt bei wiederholtem Abdampfen Einfach-Chloriridium als ein grünes Pulver ab; Weingeist schlägt die Verbindung aus der wässrigen Lösung als blass rosenrothes Pulver nieder, wobei ein wenig mit blassrother Farbe gelöst, und nach dem Abdestilliren des Weingeistes unverändert zurück bleibt; Hydrothion fällt die wässrige Lösung nicht sogleich, sondern erst bei der Digestion in verstopfter Flasche bei 60°, und auch da nur unvollständig. Berzelius.

			Berzelius.
3KCl	223,8	52,17	51,91
Ir	99	23,08	23.92
3Cl	106,2	24,75	24,17
$3KCl,IrCl^3$	429	100,00	100,00

[Dieses Salz ist nach Claus eine Rutheniumverbindung, die Berzelius aus Ruthenium-haltendem Osmiumiridium erhielt. Die durch Schmelzen von reinem Iridium mit Salpeter und Behandeln der Masse mit Salzsäure erhaltene Verbindung enthält nur Zweifach-Chloriridium (*Ann. Pharm.* 59, 249).

K. *Schwefligsaures Iridoxydul-Chlorkalium.* — Man behandelt das Salz G mit Salzsäure. Es entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdunsten blassgelbe Säulen absetzt, die sich leicht in Wasser lösen und zusammenziehend, etwas süfslich, schmecken. Beim Rothglühen zerfällt das Salz in schweflige Säure, Iridium und ein Gemenge von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali. Claus (*Ann. Pharm.* 63, 354).

			Claus.
3K	117,6	29,79	
Ir	99,0	25,02	25,00
O	8,0	2,02	
$2SO^2$	64,0	16,26	17,33
3Cl	106,2	26,91	26,47
$3KCl + IrO,2SO^2$	394,8	100,00	

L. *Chlorunterschwefelsaures Iridoxydul-schwefligsaures Kali.* — Wenn die Mutterlauge von M weiter eingedampft wird, so scheidet sich ein Gemenge von dem weifsen Salze E mit einer weiteren Menge von M pulverförmig aus; wird die Flüssigkeit noch weiter eingedampft und darauf mit einer grofsen Menge Wasser vermischt, so scheidet sich

ein weifslich gelber, flockiger Niederschlag aus, der, mit der Flüssigkeit erhitzt, sich auf dem Boden des Gefäfses als schmutzig gelbe, zähe Masse ansammelt, die aus einem Gemenge von L mit E besteht. Beim Kochen löst sich Alles in der Flüssigkeit auf; wird sie heifs filtrirt und einige Tage ruhig stehen gelassen, so scheidet sich L in reinem Zustande aus, als durchscheinende bernsteingelbe terpenthinähnliche Masse. Nach dem Trocknen bildet sie einen amorphen, durchscheinenden, zerbrechlichen Körper, der ein citronengelbes Pulver gibt. Von Wasser wird sie zersetzt, indem sich ein Theil löst und das übrige in das Salz E verwandelt wird, wesshalb sie schwer rein darzustellen ist. CLAUS (*Ann. Pharm.* 63, 351).

			CLAUS.
4 KO	188,8	29,96	29,45
2 Ir	198,0	31,42	31,48
2 O	16,0	2,55	2,55
6 SO^2	192,0	30,46	30,82
Cl	35,4	5,61	5,70
$4(KO,SO^2) + 2IrO,S^2O^4Cl$	630,2	100,00	100,00

Die von CLAUS in diesem Salze wie in den folgenden angenommene Säure ist Unterschwefelsäure, worin 1 At. Sauerstoff durch Chlor vertreten wird. [Es kann auch als $Ir^2O^3,3SO^2 + 3(KO,SO^3) + KCl$ betrachtet werden. L.]

M. *Chlorunterschwefelsaures Iridoxydul - Chlorkalium.* — $4KCl + 2IrO,S^2O^4Cl$. — Man behandelt N mit Salzsäure, worin es sich leicht mit gelber Farbe löst. Beim Eindampfen der Flüssigkeit entweicht schweflige Säure; bei einem gewissen Grade der Concentration wird die Flüssigkeit roth und gibt tief rothe säulenförmige demantglänzende Krystalle, die süfs und zusammenziehend schmecken, und sich leicht mit gelber Farbe in Wasser lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Mit Wasser benetzt, werden sie gelb und undurchsichtig und verlieren ihren Glanz, indem sie sich mit Wasser verbinden. Stark erhitzt, entwickeln sie schweflige Säure und geben ein Gemenge von Iridium und Chlorkalium. Von Alkalien wird das Salz langsam zersetzt, und von Königswasser in eine Verbindung von Zweifach-Chloriridium verwandelt. Die lufttrocknen Krystalle enthalten 4 At. Wasser, die nur schwierig bei 180° entweichen. CLAUS (*Ann. Pharm.* 63, 349).

	Wasserfrei.		CLAUS.	
4 KO	156,8	25,65	25,24	24,30
2 Ir	198,0	32,23	32,22	32,19
2 O	16,0	2,66	3,08	4,99
2 SO^2	64,0	10,52	10,23	10,00
5 Cl	177,0	28,94	29,23	28,52
$4KCl+2IrO,S^2O^4Cl$	611,8	100,00	100,00	100,00

	Krystallisirt.		CLAUS.
4 K	156,8	24,20	
2 Ir	198,0	30,56	
2 O	16,0	2,47	
2 SO^2	64,0	9,88	
5 Cl	177,0	27,33	
4 HO	36,0	5,56	5,6
$4KCl+2IrO,S^2O^4Cl+4Aq$	647,8	100,00	

[Kann auch als $Ir^2Cl^3 + 2(KO,SO^2) + 2KCl + 4Aq$ betrachtet werden. L.]

N. *Chlorunterschwefelsaures Iridoxydul-schwefelsaures Kali-Chlorkalium.* — Man löst 1 Theil Anderthalb-Chloriridkalium in 12 Th. Wasser, vermischt die Lösung mit der Lösung von $\frac{1}{2}$ Th. kohlensaurem Kali, welche zuvor vollkommen mit schwefliger Säure gesättigt wurde, und erhitzt in einer Porcellanschale, bis die olivengrüne Farbe in roth übergegangen ist; nach einigen Tagen sind kleine fleisch- oder mennigrothe, sechsseitige Säulen auskrystallisirt, die durch Auflösen in heifsem Wasser theilweise zersetzt werden, in Kalilauge sich leichter als in Wasser mit gelber Farbe lösen, die durch Erhitzen dunkelgrün, durch Salpetersäure wieder gelb wird unter Bildung einer geringen Menge eines weifsen Niederschlags. Wird die alkalische Lösung ohne Zusatz von Salpetersäure erhitzt, so scheidet sich blaues Sesquioxydulhydrat aus. Königswasser verwandelt das Salz in eine Verbindung, welche Zweifach-Chloriridium enthält. Das lufttrockne Salz verliert bei 180° 12 Atome Wasser.

			CLAUS (im Mittel).
4 K	156,8	25,26	25,33
2 Ir	198,0	31,79	31,59
4 O	32,0	5,14	4,86
$4SO^2$	128,0	20,70	20,91
3 Cl	106,2	17,11	17,31
$2(KO,SO^2)+2KCl+2IrO,S^2O^4Cl$	621,0	100,00	100,00

		Krystallisirt.	CLAUS.
4 K	156,8	21,51	
2 Ir	198,0	27,15	
4 O	32,0	4,37	
$4SO^3$	128,0	17,51	
3 Cl	106,2	14,56	
12 HO	108,0	14,90	14,75 — 15,00
$2(KO,SO^2)+2KCl+2IrO,S^2O^4Cl+12Aq$	729,0	100,00	

Dieses Salz kann auch als $4(KO,SO^2) + Ir^2Cl^3$ betrachtet werden; da es aber kein Sesquioxydul, sondern Oxydul enthält, so ist die obige Formel vorzuziehen. Zu demselben Schluss führt das Verhältniss dieses Salzes zu den Verbindungen L und M; M entsteht offenbar durch Substitution von 2 At. KCl für 2 At. KO,SO^2 (oder 2 Cl für $2SO^3$), und wenn N als eine Verbindung von KO,SO^2 mit Ir^2Cl^3 betrachtet wird, so ist es nicht leicht, den Grund aufzufinden, warum die Salzsäure nur die Hälfte des schwefelsauren Kali's zersetzen sollte. Das Salz L entsteht offenbar aus N durch Substitution von 2 At. schwefligsaurem Kali für 2 At. Chlorkalium. CLAUS (*Ann. Pharm.* 63, 344). W.] [Sind dies aber genügende Gründe, um eine hypothetische Säure S^2O^4Cl anzunehmen? L.]

Iridium und Natrium.

A. *Einfach-Chloriridnatrium.* — NaCl,IrCl. — 1. Man mischt in Salzsäure gelöstes Einfach-Chloririd mit Kochsalz. — 2. Man fügt zur heifsen concentrirten Lösung des Anderthalb-Chloriridnatriums Salmiak. Dieser fällt Zweifach-Chloririd-Salmiak, während Einfach-Chloriridnatrium in der Lösung bleibt. Diese ist grün, und lässt beim Verdunsten eine grüne, zerfliefsliche, in Weingeist lösliche Salzmasse. BERZELIUS.

B. *Anderthalb-Chloriridnatrium.* — Das in Wasser gelöste Anderthalb-Chloriridium wird beim Abdampfen auch mit überschüssigem Kochsalz nicht zersetzt (wie mit Chlorkalium), sondern gibt damit ein kohlenschwarzes, in der Hitze schmelzendes, an der Luft zerfliefsliches

Salz, das sich leicht in Wasser und Weingeist mit einer dem mit Wasser verdünnten venosen Blute ähnlichen Farbe löst.

⌈*Gewässertes Anderthalb-Chloriridnatrium.* — Durch gelindes Glühen eines Gemenges von Kochsalz und Platinrückstand in Chlorgas, Ausziehen der Masse mit Wasser und Eindampfen der Lösung erhielten KARMRODT u. UHRLAUB das Salz krystallisirt. — Grofse dunkelbraune, fast undurchsichtige Krystalle des 2- u. 1-gliedrigen X-Systems, die an der Luft leicht verwittern und über Schwefelsäure zu einem graubraunen Pulver zerfallen. Bei 50° schmelzen sie im Krystallwasser. Sie lösen sich in dem halben Gewicht Wasser mit schön braunrother Farbe. — Aus der wässrigen Lösung nicht krystallisirbar, sondern nur aus einer mit Kochsalz gesättigten Lösung. (*Ann. Pharm.* 81, 120.)

	Lufttrocken.		KARMRODT u. UHRLAUB.	
2Ir	197,4	25,24	24,60	24,43
3Cl	106,2	13,62	14,63	14,56
4NaCl	234,4	30,03	29,57	29,59
27HO	243,0	31,11	31,10	31,10
$Ir^2Cl^3 + 4NaCl + 27 Aq$	781,0	100,00	99,90	99,68

L.⌉

[817] C. *Zweifach-Chloriridnatrium.* — Wird wie das Kaliumsalz nach (1) erhalten, durch Glühen von mit Kochsalz gemengtem Iridium in Chlorgas u. s. w. — Schwarze Tafeln und 4seitige mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen, mit dem entsprechenden Platinsalze isomorph, welche beim Erhitzen das trockne Salz als ein braungraues Pulver lassen. Leicht in Wasser löslich. Salmiak fällt aus der Lösung Iridsalmiak. BERZELIUS.

	Trocken.			Krystallisirt.	
NaCl	58,6	25,66	NaCl	58,6	20,75
Ir	99	43,34	$IrCl^2$	169,8	60,13
2Cl	70,8	31,00	6HO	54	19,12
$NaCl,IrCl^2$	228,4	100,00	+ 6 Aq	282,4	100,00

Iridium und Baryum.

Fällt man schwefelsaures Iridoxyd durch salzsauren Baryt, so reifst der schwefelsaure Baryt viel Iridoxyd, fest gebunden, unter rostgelber Färbung mit sich nieder. BERZELIUS.

Iridium und Calcium.

Aus der salzsauren Lösung des blauen Oxyds in einer Säure fällt Kalkmilch eine blaue Verbindung des Oxyds mit Kalk. VAUQUELIN.

Iridium und Alumium.

Ein wässriges Gemisch eines blauen Iridsalzes und des Alauns, durch Ammoniak oder Kali gefällt, gibt einen blauen Niederschlag, in überschüssigem Alkali schwieriger löslich, als das reine blaue Oxyd. VAUQUELIN.

Iridium und Chrom.

Chromsaures Kali fällt aus salzsaurem Iridoxyd ein olivengrünes Pulver. MOSER.

Iridium und Arsen.

Arsensaures Kali gibt nur beim Erwärmen mit salzsaurem Iridoxyd einen braunen Niederschlag. THOMSON.

Iridium und Zinn.

Iridium-Zinn. — 1 Th. Iridium vereinigt sich mit 4 Zinn erst in heftiger Rothglühhitze zu einem mattweifsen, leicht krystallisirbaren, harten, malleablen Gemisch. VAUQUELIN.

Iridium und Blei.

Iridium-Blei. — 1 Th. Iridium gibt mit 8 Blei bei heftigem Rothglühen eine Legirung, welche ductil, aber viel härter und weifser als Blei ist, aus welcher die Salpetersäure das Blei aufnimmt, indem das Iridium als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, VAUQUELIN, und welche auch beim Kupelliren das Iridium als ein schwarzes, zartes Pulver zurücklässt. TENNANT.

Iridium und Kupfer.

Iridium-Kupfer. — 1 Th. Iridium verbindet sich in der Weifsglühhitze mit 4 Kupfer zu einem ductilen, blassrothen Gemisch, das viel härter als Kupfer ist, und sich gegen die Salpetersäure der Bleilegirung ähnlich verhält. VAUQUELIN.

[818] Iridium und Quecksilber.

Iridium-Amalgam. — Natriumamalgam liefert mit der gesättigten wässrigen Lösung des Zweifach-Chloriridnatriums unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas und Abscheidung grauschwarzer Flocken ein ziemlich dickflüssiges Amalgam. Dieses lässt nach heftigem Glühen ein schwarzes Pulver, dem durch kochende Salpetersäure noch etwas Quecksilber entzogen werden kann, worauf reines, in kochender Salpetersalzsäure lösliches Iridium bleibt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 352).

Iridium und Silber.

A. *Iridium-Silber.* — 1 Th. Iridium vereinigt sich nur unvollständig mit 2 Silber. VAUQUELIN. Auch TENNANT erhielt eine dehnbare Legirung, welche nur ein Gemenge zu sein schien.

┌B. *Chloriridium-Silber.* — $3AgCl + Ir^2Cl^3$. — 1. Salpetersaures Silberoxyd gibt mit Zweifach-Chloriridnatrium unter Entwicklung von Sauerstoff einen tiefindigblauen flockigen Niederschlag, der bald blasser und endlich farblos wird. Die darüber stehende farblose Flüssigkeit enthält salpetersaures Kali und freie Salpetersäure, aber kein Iridium von $3(AgO,NO^5) + 2(KCl,IrCl^2) = 3AgCl,Ir^2Cl^3 + 2KO,NO^5 + NO^5 + O$. — In einer kochenden Lösung des Iridiumsalzes entsteht diese Verbindung sogleich, ohne dass vorher die blaue Verbindung gebildet wird. CLAUS. — ┌2. Anderthalb-Chloriridnatrium gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen grünbraunen Niederschlag, der durch Ammoniak von überschüssigem Chlorsilber befreit wird. KARMRODT u. UHRLAUB (*Ann. Pharm.* 81, 120). └.┐— Nach 1 unlöslich in Wasser und Säuren. In Ammoniak wenig löslich. Wird es einige Tage damit in Berührung gelassen, so löst sich ein geringer Theil auf, ein anderer Theil verwandelt sich in ein glänzendes, hellgelbes, grünlich schillerndes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als diamantglänzende Oktaeder erscheint und die Verbindung

im krystallisirten Zustande ist. Claus (*Ann. Pharm.* 65, 338). **W.**] [Nach 2. grünbraunes Pulver. Karmrodt u. Uhrlaub. **L.**]

	Berechnung.		Claus.		
3Ag	324.0	44.15	46.36	45.01	44.00
2Ir	198.0	26.89	25.82	26.96	26.90
6Cl	212.4	28.96	27.82	28.03	29.10
$3AgCl,Ir^2Cl^3$	734.4	100.00	100.00	100.00	100.00

	Berechnung.		Karmrodt u. Uhrlaub.
Ir^2Cl^3	304.2	41.36	40.97
3AgCl	430.2	58.64	59.06
$Ir^2Cl^3 + 3AgCl$	734.4	100.00	100.03

Iridium und Gold.

Iridium-Gold. — Dehnbare Verbindung, deren Farbe von der des Goldes nicht sehr abweicht; beim Behandeln mit Salpetersalzsäure bleibt das Iridium als ein schwarzes Pulver zurück. Tennant.

Iridium und Platin.

Iridium-Platin. — Gleiche Theile geben ein sprödes, aber schweißbares Gemisch. Berzelius. — Das Gemisch aus 1 Th. Iridium und 10 Th. Platin, im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen, ist sehr hämmerbar, lässt sich härten, läuft nicht an, und dient auf Kupfer zu Metallspiegeln. Gaudin (*J. pr. Chem.* 16, 55). — Das Gemisch von Platin mit einigen Procenten Iridium ist ductil, viel härter als reines Platin, und widersteht mehr als dieses der Wirkung des Feuers und der Reagentien. Berzelius.

a. *Natürliches Iridium-Platin*; sogen. *Gediegen-Iridium* vom Ural. — Cubooktaeder, von 21.88 bis 22.65 bis [illegible] spec. Gew. G. Rose (*Pogg.* 34, 377), vgl. Breithaupt (*Schw.* [illegible]).

b. Ein für Osmiumiridium ausgegebenes Mineral aus Brasilien. Weiße runde Körner von 16,94 spec. Gew. Svanberg (*Jahresber.* 15, 205).

	Svanberg.	
	a	b
Pt	19.64	55.44
Pd	0.89	0.49
Rh	. . . .	6.86
Ir	76.85	27.79
Os	. . . .	Spur
Fe	. . . .	4.14
Cu	1.78	3.30
	99.16	98.02

Fernere Verbindung des Iridiums.

Mit Osmium.

FÜNFUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

RUTHENIUM.

Claus. *Pogg.* 64, 192 u. 624; 65, 200; Ausz. *Berz. Jahresb.* 25, 205; *Ann. Pharm.* 56, 257. Ferner *Ann. Pharm.* 59, 234. — Ferner *Ann. Pharm.* 63, 259.

Geschichte. Osann beschrieb 1828 (*Pogg.* 14, 329) Versuche mit den Rückständen des sibirischen Platinerzes, woraus er schloss, dass er darin zwei neue Metalle entdeckt habe, von denen er das eine *Pleuranium*, das andere *Ruthenium* nannte. Diese Untersuchung, die kein bestimmtes Ergebniss lieferte, wurde später von Claus wieder aufgenommen, welcher nachgewiesen hat, dass in den Platinrückständen wirklich ein neues Metall enthalten ist. Dieses nannte er *Ruthenium*, da es in geringer Menge in dem Körper enthalten ist, welchen Osann als Rutheniumoxyd bezeichnet hatte, der aber, wie Claus nachgewiesen hat, gröfstentheils aus Kieselerde, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde besteht. Claus hat später das neue Metall genauer untersucht, und ihm verdankt man Alles, was bis jetzt darüber bekannt geworden ist.

Vorkommen. In sibirischem und amerikanischem Platinerz, von dem es 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. ausmacht. Es ist ein Bestandtheil des natürlichen Osmiumiridiums, worin es neben Platin, Rhodium, Iridium und Osmium enthalten ist. Die verschiedenen Varietäten dieses Minerals, welche Claus untersuchte, enthielten 3 bis 6 Proc. Ruthenium, 10 Platin, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Rhodium und aufserdem Spuren von Kupfer, Eisen und Palladium. Hermanns Irit enthält 3 Proc. Ruthenium neben Rhodium, Platin, Iridium, Osmium, Eisenoxydul, Chromoxyd, Alaunerde, Kieselerde und Iridiumoxyd. — In dem in Königswasser löslichen Theil des Platinerzes findet sich kein Ruthenium.

Darstellung. a. *Claus' früheres Verfahren.* (*Pogg.* 65, 200). — 1. 15 Pfund Platinrückstand wurden mit der doppelten Menge Salpeter gemischt und das Gemenge im hessischen Tiegel heftig geglüht, die geschmolzene Masse nach dem Erkalten gepulvert und mit Wasser ausgezogen. Die braunrothe Lösung enthielt chromsaures, osmiumsaures, kieselsaures, Iridiumsesquioxyd-, ruthensaures und titansaures Kali (der Menge nach in der angegebenen Reihenfolge) neben freiem und salpetersaurem Kali. — 2. Die gröfsere Menge des Rutheniums war in dem beim Behandeln mit Wasser zurückgebliebenen Rückstande enthalten. Als dieser in einer Retorte mit der halben Gewichtsmenge Königswasser und etwas Wasser gemengt und die Flüssigkeit fast bis zur Trockne abdestillirt wurde, ging Osmiumsäure in die Vorlage über; der Rückstand, mit Wasser erschöpft, wog noch $11\frac{1}{2}$ Pfund. — 3. Die filtrirte Flüssigkeit gab mit kohlensaurem Natron einen geringen Niederschlag von Eisen- und Rutheniumoxyd. Als dieser in Salzsäure gelöst wurde, so wurde aus der Lösung durch Zink etwas Ruthenium ausgefällt, der gröfste Theil blieb aber in der Lösung. — 4. Die braune alkalische Lösung, aus welcher Eisen- und Ruthenium-Oxyd ausgefällt war, wurde beim Stehen in hölzernen Gefäfsen fast farblos und gab mit Kalilauge einen weifsen Niederschlag, der nach einiger Zeit braun, beim Trocknen aber wieder weifs wurde. Salzsäure nahm daraus ein Oxyd auf, welches die Flüssigkeit grün färbte, während titanhaltige Kieselsäure und Alaunerde ungelöst zurückblieben. Die salzsaure Lösung wurde beim Kochen mit Salpetersäure gelb und mit Hydrothion blau. — 5. Die alkalische Lösung (4) wurde in einem eisernen Gefäfse eingedampft, wobei sich eine grofse Menge blaues Iridiumoxyd ausschied. Dieses wurde in Königswasser gelöst, das Iridium aus der Lösung mit Chlorkalium ausgefällt, die Mutterlauge zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasserstoffgas reducirt. Das so erhaltene Metallpulver war eine Verbindung von Iridium und Ruthenium, und wenig Rhodium. — 6. Dieses Metallpulver wurde mit einem Theil des schwarzen, in Königswasser unlöslichen

Pulvers (2) (welches noch beträchtliche Mengen Iridium, Chromeisenstein, verschiedene Silicate, Ruthenium und Rhodium enthielt) mit der gleichen Gewichtsmenge Salpeter gemengt und zwei Stunden lang zum Weifsglühen erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser erschöpft und die erhaltene pomeranzengelbe Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure versetzt, wodurch unreines, Kieselerde haltendes, ruthensaures Kali als dicker sammtschwarzer Niederschlag ausgeschieden wurde. Eine concentrirte Lösung dieser Verbindung in Salzsäure, durch vorsichtiges Verdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser von der Kieselsäure befreit, gab mit Chlorkalium einen Niederschlag von Anderthalb-Chlorruthenkalium; beim Erhitzen dieser Verbindung in Wasserstoffgas und Auflösen des Chlorkaliums in Wasser wurde das metallische Ruthenium als schwarzes Pulver erhalten.

b. *Neueres Verfahren von* CLAUS (*Ann. Pharm.* 59, 234). — Osmiumiridium wird in einem gusseisernen Mörser so fein als möglich gepulvert, die Eisentheilchen, die sich dabei von dem Mörser ablösen, werden mit Salzsäure ausgezogen, und das zurückbleibende Metallpulver, mit Kochsalz gemengt, in einem Strom von feuchtem Chlorgas zum dunkeln Rothglühen erhitzt. Die aufgeschlossene Masse wird mit kaltem Wasser behandelt, und die concentrirte braunrothe, fast undurchsichtige Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und erwärmt, wobei sich ein reichlicher schwarzbrauner Niederschlag absetzt, der aus Rutheniumsesquioxyd und Osmiumoxyd besteht. Dieser Niederschlag wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure gewaschen und in einer Retorte erhitzt, bis alle freie Säure übergegangen und das Osmium als Osmiumsäure ausgetrieben ist. Der Inhalt der Retorte wird nun eine Stunde lang im Silbertiegel mit kieselerdefreiem Aetzkali geglüht und die erhaltene Masse in kaltem destillirten Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem verschlossenen Gefäfs einige Stunden stehen gelassen, bis sie sich geklärt hat; die vollkommen durchsichtige pomeranzengelbe Lösung, mit einem Heber von dem unlöslichen Theil abgezogen und mit Salpetersäure neutralisirt. Hierbei scheidet sich sammtschwarzes Rutheniumsesquioxyd aus, und dieses gibt nach dem Waschen, Trocknen und Glühen in Wasserstoffgas metallisches Ruthenium. — Die Trennung des Rutheniums von den übrigen Platinmetallen mit Ausnahme des Platins beruht auf der Eigenschaft des Anderthalb-Chlorrutheniums, beim Erhitzen in Salzsäure und Rutheniumsesquioxydul zu zerfallen. Mit Osmiumoxyd ist das Rutheniumoxyd gemengt, weil die Flüssigkeit Zweifach-Chlorosmium enthält, welches sich auf ähnliche Weise zersetzt. — Durch die Einwirkung des Chlors wird nicht mehr als der dritte Theil des Osmiumiridiums zersetzt; um das Ganze zu zersetzen, muss daher das Verfahren drei- oder viermal wiederholt werden.

Eigenschaften. Nach a dunkelgraues Pulver; nach b kleine porose Stücke von weifslichgrauer Farbe und metallischem Glanz, dem Iridium sehr ähnlich. Sehr spröde. Spec. Gew. 8,6 bei 16°. — Obgleich dem Iridium gewöhnlich ein viel gröfseres spec. Gew. zugeschrieben wird, so ist doch wahrscheinlich die Dichtigkeit dieser beiden Metalle nicht sehr verschieden, denn ein Stückchen poroses, aus dem blauen Oxyde bereitetes Iridium hatte ein spec. Gew. nur von 9,3. — Selbst vor dem Knallgasgebläse ist das Ruthenium unschmelzbar.

Verbindungen des Rutheniums.

Ruthenium und Sauerstoff.

Das Ruthenium hat von allen Platinmetallen (das Osmium ausgenommen) zum Sauerstoff die gröfste Affinität. An der Luft zum Rothglühen erhitzt, oxydirt es sich leicht und wird zu einem blauschwarzen Oxyd, welches den Sauer-

stoff in der Weifsglühhitze nicht verliert. In Säuren ist es fast unlöslich, selbst Königswasser löst nur Spuren davon auf. Von zweifach-schwefelsaurem Kali wird es nicht gelöst. Beim Schmelzen mit Salpeter wird es zu einer schwarzgrünen Masse, die mit Wasser eine pomeranzengelbe Lösung von ruthensaurem Kali gibt, woraus Säuren Rutheniumoxyd als schwarzen Niederschlag fällen. Aetzkali löst das Metall eben so leicht wie Salpeter.

A. *Rutheniumoxydul* RuO.

Ein Gemenge von 1 Atom Zweifach-Chlorruthenium und etwas mehr als 1 Atom kohlensauren Kali's wird in einem Strom von Kohlensäuregas stark geglüht und die löslichen Salze mit Wasser ausgezogen. Das Oxydul bleibt als schwarzgraues metallglänzendes Pulver zurück. Es wird durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

			Claus.
Ru	52,1	86,69	86,6
O	8,0	13,31	13,4
RuO	60,1	100,00	100,0

Die Verbindungen dieser Oxydationsstufe sind erst wenig untersucht. — Das Hydrat ist noch nicht dargestellt; die Darstellung wird wahrscheinlich eben so schwierig sein wie die von Eisenoxydulhydrat.

Das Oxydul ist in Säuren unlöslich; seine Salze können daher nicht auf directem Wege dargestellt werden. Durch Einwirkung reducirender Stoffe auf Anderthalb-Chlorruthenium scheint ein lösliches Einfach-Chlorruthenium zu entstehen. (III, 836.)

B. *Rutheniumsesquioxydul.*

Wird Ruthenium stark vor dem Löthrohr erhitzt, so wird es schwarz und absorbirt rasch Sauerstoff, indem aus 100 Th. Metall 118 Th. werden; später schreitet die Oxydation langsamer fort, bis die Masse schwarzblau geworden ist und auf 100 Th. Metall 23 bis 24 Th. Sauerstoff enthält, was der Formel des Sesquioxyduls entspricht.

			Claus.	
2 Ru	104,2	81,16	81,33	80,64
3 O	24,0	18,84	18,67	19,36
Ru^2O^3	128,2	100,00	100,00	100,00

Wird das Erhitzen noch lange fortgesetzt, so nimmt es noch an Gewicht zu, aber die absorbirte Sauerstoffmenge reicht nicht hin, um das Oxyd zu bilden.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Rutheniumsesquioxydulhydrat.* — 1. Man fällt die Lösung des Anderthalb-Chlorrutheniums mit einem Alkali. Auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen hält der Niederschlag noch 2 bis 3 Proc. Alkali zurück. — 2. Man fällt ruthensaures Kali mit Salpetersäure (III, 837). — Die Lösung von Anderthalb-Chlorruthenium zerfällt beim Erhitzen in Salzsäure und Rutheniumsesquioxydulhydrat. — Schwarzbraunes Pulver, das beim Erhitzen plötzlich verglimmt. Von Wasserstoff in der Kälte unvollkommen reducirt. In Alkalien unlöslich.

Ru^2O^3	128,2	82,60
3 HO	27,0	17,40
Ru^2O^3 + 3 Aq.	155,2	100,00

b. Mit Säuren. *Rutheniumsesquioxydulsalze.* Das Hydrat löst sich in Säuren mit pomeranzengelber Farbe. Die salzsaure Lösung verhält sich zu Reagentien auf folgende Weise. Durch schweflige Säure wird sie nach längerer Einwirkung entfärbt; durch Hydrothion wird ein Theil des Metalles als schwarze Schwefelverbindung gefällt und zugleich eine Reduction zu Einfach-Chlorruthenium bewirkt, wobei die pomeranzengelbe Lösung schön azurblau wird. Dies Verhalten ist eine sehr empfindliche Reaction für die Gegenwart von Ruthenium. Man schmelzt die zu untersuchende Masse im Platinlöffel mit einem grofsen Ueberschuss von Salpeter bis die geschmolzene Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig fliefst, läfst darauf erkalten und löst in Wasser. Die pomeranzengelbe (ruthensaures Kali haltende) Lösung gibt bei Zusatz von zwei Tropfen Salpetersäure einen schwarzen Niederschlag von Rutheniumsesquioxydul; erhitzt man die Flüssigkeit mit Salzsäure in einem Porcellanschälchen, so löst sich der Niederschlag wieder auf und die Lösung wird beim Eindampfen schön pomeranzengelb. Leitet man durch diese Hydrothion bis sie fast schwarz geworden ist, und filtrirt, so hat das Filtrat die erwähnte prächtig blaue Farbe. 2 Milligramme Metall sind hinreichend, um diese Reaction zu geben. — Auch Zink bewirkt diese Reduction des Anderthalb-Chlorrutheniums. — Hydrothionammoniak fällt den gröfsten Theil des Metalls als schwarzbraune Schwefelverbindung, die im Ueberschufs nicht merklich löslich ist. Kaustische und kohlensaure Alkalien fällen schwarzbraunes, im Ueberschufs lösliches Sesquioxydul; etwas Ruthenium bleibt aber in Lösung. — Phosphorsaures Natron verhält sich ebenso. — Borax gibt anfangs keinen Niederschlag; beim Erhitzen wird Sesquioxydul ausgeschieden. — Chlorkalium und Chlorammonium geben in sehr concentrirten Lösungen dunkelbraune Niederschläge. — Ameisensaures Natron gibt keinen Niederschlag, sondern entfärbt nur die Lösung. Aehnlich wirkt Kleesäure. — Ferrocyankalium entfärbt zuerst die Lösung, und färbt sie später blau. — Cyanquecksilber färbt die Lösung blau und gibt einen blauen Niederschlag. — Salpetersaures Silberoxyd gibt einen schwarzen Niederschlag, der später weifs wird, indem die Lösung sich rosenroth färbt. Diese Reaction ist sehr empfindlich. Der schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Chlorsilber und Rutheniumsesquioxydul; nach 24 Stunden hat er sich theilweise wieder gelöst, indem sich das Sesquioxydul in der freien Salpetersäure (wahrscheinlich unter Verlust von Sauerstoff) mit rosenrother Farbe löst, während das Chlorsilber als weifser Rückstand bleibt. Bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak löst sich das Chlorsilber und es bleibt schwarzes Sesquioxydul zurück. (Vergl. das Verhalten der Iridiumsalze zu salpetersaurem Silber III, 829.)

C. *Rutheniumoxyd.* RuO^2.

1. Man glüht Zweifach-Schwefelruthenium an der Luft. — 2. Man glüht heftig Zweifach-Schwefelsaures Rutheniumoxyd.

Nach (1) schwarzblaues Pulver mit einem Stich ins Grüne. Nach (2) graue metallglänzende Theilchen mit gräulichem oder bläulichem Schiller.

			Claus.
Ru	52,1	76,50	76,51
2 O	16,0	23,50	23,49
RuO^2	68,1	100,00	100,00

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Ruthenoxydhydrat* entsteht als gallertartiger Niederschlag wenn eine Lösung von Zweifach-Chlorru-

thenium mit kohlensaurem Natron vermischt und eingedampft wird; der Niederschlag ist im feuchten Zustande gelblich braun, nach dem Trocknen hat er die Farbe des unreinen Rhodiumoxyds. Es hält eine beträchtliche Menge Alkali zurück. Beim Erhitzen im Platinlöffel verglimmt es mit lebhaftem Licht.

b. Mit Säuren. *Ruthenoxydsalze* erhält man in Lösung durch Auflösen von Ruthenoxydhydrat in Säuren. Die Lösungen sind gelb, werden aber beim Eindampfen rosenroth.

D. *Ruthensäure* RuO^3.

Nur in Verbindung mit Kali bekannt. Scheint eine sehr wenig beständige Verbindung zu sein, indem sie leicht in Ruthenoxyd und Sauerstoff zersetzt wird.

Ruthenium und Schwefel.

A. *Schwefelruthenium*. — Ruthenium bildet mit Schwefel wahrscheinlich eine Reihe von Schwefelverbindungen, die seinen Oxyden genau entsprechen; ihre Bereitung ist aber mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Pulverförmiges Ruthenium mit Schwefel in Kohlensäuregas erhitzt, gibt kein Zeichen einer eingegangenen chemischen Vereinigung; der Schwefel destillirt ab und das Ruthenium zeigt eine Gewichtserhöhung von nicht mehr als ungefähr 2 bis 3 Proc. — Die Niederschläge, die Hydrothion in den Lösungen der verschiedenen Chlorverbindungen hervorbringt, entsprechen in ihrer Zusammensetzung nicht den Chlorverbindungen, aus denen sie entstanden sind; sie enthalten alle mehr Schwefel und sind wahrscheinlich Gemenge der bestimmten Schwefelverbindungen mit Schwefel. — Die Analyse dieser Verbindungen ist sehr schwierig; sie oxydiren sich sehr leicht beim Trocknen und verwandeln sich in schwefelsaure Salze. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser, verpuffen schwach mit Feuererscheinung. Von rauchender Salpetersäure werden sie unter Lichtentwicklung und schwacher Verpuffung oxydirt. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke löst sie leicht; mit dem durch Barytsalze in der Lösung erzeugten Niederschlag fällt immer etwas schwefelsaures Ruthenoxyd nieder, welches durch kein Lösungsmittel davon geschieden werden kann.

Wenn die aus Anderthalb-Chlorruthenium erhaltene Schwefelverbindung in einer Kugelröhre erhitzt wird, durch welche Kohlensäure strömt, so entweicht unter Verpuffung und Erglühen Wasser und Schwefel, und das zurückbleibende grauschwarze, metallische Pulver führt bei der Analyse zu der Formel Ru^2S^3. — Die Verbindung, welche niederfällt, wenn man Hydrothion kurze Zeit durch eine Lösung von Anderthalb-Chlorruthenium leitet, enthält zuweilen 3 At. Schwefel auf 1 At. Ruthenium; wird das Einleiten aber einige Stunden lang fortgesetzt, so entsteht ein gelblich brauner Niederschlag von der Zusammensetzung RuS^2. — Die blaue Chlorverbindung gibt mit Hydrothionammonium einen Niederschlag, welcher aus Ru^2S^5 zu bestehen scheint. — Keine von diesen Angaben kann aber als schon hinreichend sicher gestellt betrachtet werden.

B. *Schwefelsaures Ruthenoxyd*. — $RuO^2,2SO^3$. — Wenn durch Behandlung von Anderthalb-Chlorruthenium mit Hydrothion erhaltenes Schwefelruthenium mit gewöhnlicher Salpetersäure behandelt wird, so entsteht eine pomeranzengelbe Lösung, die, zur Trockne verdampft, eine gelblichbraune amorphe Masse gibt, die im gepulverten Zustande dem Musivgold sehr ähnlich ist. Sie zerfliefst an der Luft, schmeckt sauer und zusammenziehend und löst sich leicht in Wasser. Alkalien geben in der Lösung anfangs keinen Niederschlag; beim Eindampfen aber entsteht ein gelblichbrauner gallertartiger Niederschlag von Ruthenoxydhydrat, der unreinem Rhodiumoxyd äufserst ähnlich ist. — Die Lösung wird mit Hydrothion nicht blau.

Ruthenium und Chlor.

Das Ruthenium gibt mit Chlor eine Reihe von Verbindungen, welche alle Farben des Regenbogens zeigen, nämlich grün, blau, purpurroth, kirschroth, violett und pomeranzengelb.

A. *Einfach-Chlorruthenium.* — RuCl. — Bei schwachem Rothglühen wird das Ruthenium vom Chlor langsam angegriffen und in Einfach-Chlorruthenium verwandelt. Wird Ruthenium in einer Kugelröhre über einer ARGAND'schen Weingeistlampe erhitzt und trocknes Chlorgas darüber geleitet, so entstehen zuerst gelbe Dämpfe (wahrscheinlich von der höchsten Chlorverbindung, welche flüchtig ist), die mit dem Gasstrome fortgeführt werden, ohne dass das Metall dabei eine bemerkbare Veränderung im Aussehen oder eine Vergrösserung des Volums zeigte; später sublimirt etwas Anderthalb-Chlorruthenium und das Metall schwärzt sich; nach einigen Stunden ist es in eine schwarze, theilweise krystallische Chlorverbindung verwandelt. Häufig geschieht diese Verwandlung bei einmaliger Behandlung nicht vollständig, und um das Metall vollkommen mit Chlor zu sättigen, muss die erhaltene Masse gepulvert und die Operation wiederholt werden. — Das Product von der zweiten Operation gibt bei der Analyse immer ein mit der Formel RuCl übereinstimmendes Resultat.

Das auf diese Weise erhaltene Einfach-Chlorruthenium ist in Wasser und Säuren unlöslich; Wasser nimmt eine Spur von Anderthalb-Chlorruthenium daraus auf. Auch von Kalilauge wird es nur wenig angegriffen, selbst wenn es damit zur Trockne eingedampft wird; wird der dabei erhaltene Rückstand mit Wasser gewaschen und darauf mit Salzsäure behandelt, so wird eine geringe Menge Oxyd aufgelöst und die Lösung zeigt die Farbe von Anderthalb-Chlorruthenium.

Wässriges Einfach-Chlorruthenium oder *salzsaures Ruthenoxydul.* — Wenn Hydrothion einige Zeit durch eine Lösung von Anderthalb-Chlorruthenium geleitet wird, so wird ein schwarzbrauner Niederschlag ausgefällt und die Flüssigkeit erhält die schon (III, 835) erwähnte blaue Farbe. Wenn das überschüssige Hydrothiongas durch Einleiten von Luft verjagt wird, so scheint die Flüssigkeit Einfach-Chlorruthenium mit überschüssiger Salzsäure zu enthalten. — Ihre Zusammensetzung kann nicht durch directe Analyse ermittelt werden, da die Verbindung sehr leicht zersetzt wird, indem sich Anderthalb-Chlorruthenium bildet. Dass sie Einfach-Chlorruthenium enthält, wird aber durch folgende Umstände wahrscheinlich: 1. Hydrothion wirkt auf die Chlorverbindungen der übrigen Platinmetalle reducirend. 2. Die bei der Bildung der blauen Lösung entstandene Schwefelverbindung enthält nicht 3 At. Schwefel auf 2 At. Metall, sondern 2 At. Schwefel, oder selbst mehr, auf 1 At. Metall. 3. Auch durch andere reducirend wirkende Körper z. B. Zink, wird Anderthalb-Chlorruthenium blau. 4. Wenn man die Lösung von Anderthalb-Chlorruthenium zur Trockne verdampft und den Rückstand erhitzt, so wird er grün und zeigt einzelne grüne Flecken, hierbei entsteht aber keine reine Verbindung, weil sich ein Theil des Salzes in eine basische Verbindung umwandelt. — Durch Alkalien wird in der Lösung der blauen Verbindung Sesquioxydul gefällt, gerade wie in den niedrigern Chlorverbindungen des Iridiums dadurch Iridiumoxyd gefällt wird.

B. *Anderthalb-Chlorruthenium.* — Ru^2Cl^3. — Man löst Rutheniumsesquioxyd (durch Fällen aus ruthensaurem Kali erhalten) in Salzsäure und verdampft zur Trockne. Der Rückstand zerfliesst an der Luft, schmeckt stark zusammenziehend wie Gerbsäure aber nicht me-

tallisch, und löst sich in Wasser und Weingeist mit schöner pomeranzengelber Farbe, während eine basische Verbindung zurückbleibt. Beim Erhitzen wird er grün und blau, wie oben beschrieben ist. Eine verdünnte Lösung verfällt beim Erhitzen in Salzsäure und Sesquioxydulhydrat. Dieselbe Zersetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, aber weniger vollständig.

2 Ru	104,2	49,51
3 Cl	106,2	50,49
Ru^2Cl^3	210,4	100,00

C. *Zweifach-Chlorruthenium.* — $RuCl^2$. — Für sich nicht bekannt; findet sich in Verbindung mit Chlorkalium.

Ruthenium und Stickstoff.

Anderthalb-Chlorruthenium-Salmiak. — Entsteht beim Vermischen einer concentrirten Lösung des schwarzen Sesquioxyduls in Salzsäure mit Salmiak, und Eindampfen mit etwas Salpetersäure. — Im Aeussern und Eigenschaften dem Kaliumsalze ähnlich. In krystallisirtem Zustande löst es sich leicht in Wasser, aber aus seinen Lösungen ist es nur schwierig krystallisirt zu erhalten und nur wenn sie concentrirt sind.

			CLAUS.
2 N	28,0	8,83	
8 H	8,0	2,52	
2 Ru	104,2	32,85	32,7
5 Cl	177,0	55,80	
$2NH^4Cl,Ru^2Cl^3$	317,2	100,00	

Ruthenium und Kalium.

A. *Ruthensaures Kali.* — Man glüht ein Gemenge von Ruthenium und Aetzkali und Salpeter oder chlorsaurem Kali. Die erhaltene Masse gibt eine schöne pomeranzengelbe Lösung welche neutral ist, wenn nicht Salpeter oder Aetzkali im Ueberfluss genommen waren. Sie schmeckt stark zusammenziehend, wie Gerbsäure; färbt organische Körper schwarz, indem sie diese mit aus der Säure reducirtem Oxyd überzieht. Säure fällen daraus sogleich ein schwarzes Oxyd, das entweder kalihaltig ist, oder, wenn von der Säure ein geringer Ueberschuss genommen war, eine geringe Menge Säure enthält, und Sesquioxydul zu sein scheint, da es mit Salzsäure anderthalb Chlorruthenium gibt. — Wenn Schwefelsäure zur Fällung genommen und in Ueberschuss zugesetzt wird, so enthält das daraus reducirte Metall eine geringe Menge Schwefelruthenium, das nur schwierig durch gelindes Glühen in Wasserstoffgas zersetzt wird.

B. *Schwefligsaures Ruthenoxydulkali.* — Schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Anderthalb-Chlorruthenium-Chlorkalium nur wenig ein. Wird ihre Lösung in Wasser auf das gepulverte Salz gegossen, so löst sich fast nichts auf, aber das Salz wird an der Oberfläche isabellgelb. Wenn die Lösung des Doppelsalzes mit schwefligsaurem Kali erhitzt wird, so wird sie tiefer roth und setzt eine geringe Menge eines isabellgelben pulvrigen Niederschlages ab. Wird die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, wieder aufgelöst und abge-

dampft, so setzt sich noch etwas ab. Die Lösung bleibt dabei tief pomeranzenfarbig.

			Claus.
KO	47,2	27,52	27,54
Ru	52,1	30,37	29,21
O	8,0	4,71	5,01
$2SO^2$	64,0	37,40	38,24
$KO,SO^2 + RuO,SO^2$	171,3	100,00	100,00

Wenn das Eindampfen und Wiederauflösen sehr oft wiederholt wird, so wird zuletzt ein fast weifser Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich den weifsen Salzen der andern Platinmetalle entspricht. (III, 757, III, 822.)

C. *Anderthalb-Chlorruthenium-Chlorkalium.* — Darstellung s. (III, 832.) Braunes Krystallpulver mit einem Stich ins Violette, das unter dem Mikroskop aus kleinen glänzenden pomeranzengelben Würfeln von $^1/_{100}$ Linie im Durchmesser erscheint. Beim Zerreiben wird es gelbbraun. Schmeckt bitter aber nicht metallisch. In kaltem Wasser wenig löslich, leichter in kochendem; in Weingeist von 80 Proc. unlöslich. (Hierin stimmt es also mit den entsprechenden Verbindungen der andern Platinmetalle überein.) Dennoch wird es aus einer concentrirten wässrigen Lösung nur zum Theil gefällt. — Wird eine Lösung dieses Salzes gemengt mit einem andern in Weingeist löslichen Chlormetall zur Trockne verdampft, und mit starkem Weingeist behandelt, so löst sich von dem Rutheniumsalz um so mehr auf, je gröfser die Menge der löslichen Chlorverbindung ist. — Diese Eigenthümlichkeit zeigen auch andere Doppelsalze der Platinmetalle, welche in Weingeist schwer löslich sind, z. B. Anderthalb-Chlorrhodiumkalium. — In concentrirter Salmiaklösung fast unlöslich. — Diese Lösung kann daher mit Vortheil angewendet werden, um aus dem Doppelsalz das Chlorkalium auszuwaschen. Der Salmiak wird nachher mit Weingeist entfernt.

Eine neutrale wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich leicht, besonders beim Erhitzen, indem sie dunkler und endlich schwarz und undurchsichtig wird und einen dicken schwarzen Niederschlag absetzt, der wahrscheinlich aus einem basischen Salze besteht; die Flüssigkeit bleibt dabei trübe und dunkelgefärbt. Durch freie Säuren wird diese Zersetzung verhindert. — In diesem zersetzten Zustande hat das Salz eine ungewöhnliche färbende Kraft in Folge des aufserordentlich fein vertheilten Zustandes, in welchem sich der in der Flüssigkeit schwebende und sie färbende Niederschlag befindet. 1 Milligramm des Salzes in 4 Gramm Wasser gelöst, bildet anfangs eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit. Beim Erhitzen wird sie schwarz wie Tinte und kann nun mit 30 Gr. Wasser vermischt werden, ohne dadurch heller zu erscheinen. Da das Salz nur 28,9 Proc. Ruthenium enthält, so vermag 1 Th. Ruthenium mehr als 100,000 Theile Wasser fast so dunkel zu färben wie schwache Tinte; die Farbe neigt etwas ins Braune. — Ammoniak gibt in der Lösung einen schwarzen Niederschlag, welcher Ammoniak und Chlor enthält und in Salzsäure gelöst und darauf zur Trockne verdampft, eine schmutziggrüne Salzmasse liefert, die beim Auflösen in Wasser eine undurchsichtige kirschrothe Flüssigkeit gibt, die mit wenig Salpetersäure vermischt beim Eindampfen allmälig violett, blau, purpurroth, kirschroth, braun und zuletzt pomeranzengelb wird.

			Claus.		
2K	78,4	21,80	21,45	21,71	21,59
2Ru	104,2	28,97	28,96	28,48	28,91
5Cl	177,0	49,23	49,59	49,82	49,53
$2KCl,Ru^2Cl^3$	359,6	100,00	100,00	100,01	100,03

D. *Zweifach-Chlorrutheniumkalium.* — $KCl,RuCl^2$. — Man behandelt C mit Königswasser oder mit einem Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali. Mit Königswasser geschieht die Umwandlung nur sehr langsam und ist unvollständig; bei Anwendung des Gemenges von Salzsäure und chlorsaurem Kali wird der gröfste Theil des Rutheniums in eine flüchtige Chlorverbindung verwandelt (wahrscheinlich $RuCl^3$), die mit den Wasserdämpfen entweicht. Das Salz wurde einmal zufällig erhalten, als Ruthenoxyd aus ruthensaurem Kali mit mehr Salpetersäure gefällt wurde, als nöthig war. Die abfiltrirte Flüssigkeit war braun und gab, mit etwas Salzsäure vermischt und eingedampft, zuerst eine grofse Menge Salpeter; beim weiteren Eindampfen der rosenfarbenen Mutterlauge krystallisirte ein rothes Salz aus, das zuerst mit Salmiaklösung und darauf mit Weingeist gewaschen, das Salz D in reinem Zustande war.

Die Krystalle dieses Salzes sind aufserordentlich klein und erst bei 300maliger Vergröfserung als vollkommen durchsichtige, an den Enden zugespitzte Säulen zu erkennen, die dem rhomboedrischen X-System anzugehören scheinen. — Leicht löslich in Wasser, in Weingeist von 70 Proc. unlöslich, in starker Salmiaklösung sehr wenig löslich. Die Lösung ist rosenfarben mit einem Stich ins Violette und dem Aussehen nach nicht von Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium zu unterscheiden. Hydrothion verändert sie nur wenig; die Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit eine geringe Menge einer braunen Schwefelverbindung ab, doch ohne die rothe Farbe zu verlieren oder eine Spur der blauen Färbung zu zeigen, die unter denselben Umständen in der Lösung von Anderthalb-Chlorrutheniumkalium auftritt. — Zusatz von Alkalien bringt in der Lösung sogleich keinen Niederschlag hervor; beim Verdunsten der Flüssigkeit wird aber ein gelbbraunes, alkalihaltiges Oxyd ausgefällt, das beim Glühen im Platinlöffel unter plötzlichem Erglimmen schwach verpufft. — Eine concentrirte wässerige Lösung wird durch Weingeist nur theilweise gefällt; der gröfsere Theil bleibt in der Flüssigkeit gelöst, die ihre Rosenfarbe behält. — Die Lösung geht beim Verdunsten nicht in eine niedrigere Chlorverbindung über.

K	39,2	19,85
Ru	52,1	26,37
3Cl	106,2	53,78
$KCl,RuCl^2$	197,5	100,00

Ruthenium und Natrium.

Anderthalb-Rutheniumnatrium? — Die Verbindung wurde nicht in krystallisirtem Zustande erhalten und daher nicht analysirt. Bildet eine halbkrystallische, zerfliefsliche, in Weingeist leicht lösliche Masse. Beim Erhitzen wurde sie trocken, aber zugleich grün und blau, und verhielt sich wie ein Gemenge von Kochsalz und Anderthalb-Chloriridium.

Ruthenium und Baryum.

Anderthalb-Chlorrutheniumbaryum? — Eine Lösung von Anderthalb-Chlorruthenium und Chlorbaryum verhält sich wie die Natriumverbindung. Weingeist zieht das Rutheniumsalz aus und lässt das Kochsalz ungelöst zurück.

Ruthenium kommt mit Iridium und Osmium verbunden im Platinerz vor. W.]

[819] SECHSUNDVIERZIGSTES CAPITEL.

OSMIUM.

Litteratur und *Geschichte* s. bei Iridium.

[Ferner FRITZSCHE u. STRUVE. Osmiumsäure. (*J. pr. Chem.* 41, 97. — Ausz. *Ann. Pharm.* 64, 263). — GERHARDTS Bemerkungen. *Compt. rend. trav. Chim.* 1847, 304. W.]

Vorkommen. Wie bei Iridium, mit Ausnahme des Vorkommens (3).

Darstellung. vgl. die Analyse des Platinerzes (III, 700—701, Nr. 18—26; — III, 704—705, Nr. 23—28; — III, 706—707, Nr. 23—28; — III, 707, Nr. 2; — III, 709—710, Nr. 1—5; — III, 710, Nr. 1—6; — III, 711). — 1. Man erhitzt Anderthalb-Chlorosmium-Salmiak, dem, um das Aufschwellen zu verhüten, wenigstens 1/5 Salmiak beigemengt ist, in einer Retorte bis zum Glühen des Bodens, bis keine Salzsäure mehr übergeht. (III, 707, Nr. 28, β.) BERZELIUS. — 2. Man lässt erwärmte Osmiumsäure in einem Strom von Wasserstoffgas verdunsten und leitet das Gasgemenge durch eine Röhre, welche an einer, 1 Zoll langen, Stelle glühend erhalten wird; hier setzt sich das Osmium als ein compacter Ring ab. BERZELIUS. — 3. Man fällt mit Salzsäure versetzte wässrige Osmiumsäure durch Quecksilber, und erhitzt den Niederschlag in einem Strom von Wasserstoffgas (III, 705, Nr. 28, α). BERZELIUS. — 4. Man fällt sie mit Zink (III, 701, Nr. 26). VAUQUELIN.

Eigenschaften. Nach (1) lose zusammenhängende, porose, blaugrauweifse, stark metallglänzende Masse. — Nach (2) dichte Masse, in dünnen Blättchen ein wenig elastisch-biegsam; vom Glanze des Osmiumiridiums und ungefähr 10,0 spec. Gew. Aber in völlig dichtem Zustande würde es wahrscheinlich viel schwerer sein; s. Osmium-Iridium. — Nach (3) schwarzes Pulver, welches beim Druck Metallglanz annimmt, von ungefähr 7,0 spec. Gew. BERZELIUS. — Nach (4) schwarzes Pulver, unter dem Polirstahl Metallglanz mit kupferrother Farbe erhaltend. VAUQUELIN. — Schmilzt und verdampft nicht, in der Höhlung einer Kohle bis zum Weifsglühen erhitzt. TENNANT.

Verbindungen des Osmiums.

Man erkennt die meisten Verbindungen des Osmiums daran, dass sie, mit wenig kohlensaurem Natron auf Platinblech vor dem Löthrohr geglüht, Osmiumsäure entwickeln, welche durch den Geruch bemerkt wird, und welche die Weingeistflamme leuchtend macht. BERZELIUS.

Osmium und Sauerstoff.

A. *Osmiumoxydul.* OsO.

Wird durch gelindes Glühen des Osmiumoxydulhydrats in einem verschlossenen Gefäfse erhalten. BERZELIUS.

Os	99	92,52
O	8	7,48
OsO	107	100,00

(OsO = 1244,487 + 100 = 1344,487. BERZELIUS.)

Osmiumoxydulhydrat. — Die wässrige Lösung des Einfach-Chlorosmiumkaliums, mit Kali gemischt, trübt sich erst allmälig, und setzt in einigen Stunden grünschwarzes Oxydulhydrat [820] ab, welches jedoch, nicht durch Wasser zu entziehendes, Kali enthält. Das Filtrat behält etwas Oxydul mit grüngelber Farbe gelöst. Das Hydrat, in verschlossenen Gefäfsen bis zum anfangenden Glühen erhitzt, entwickelt sein Wasser, ohne alle Osmiumsäure; es verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern unter Reduction des Osmiums. In Wasserstoffgas liefert es bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung Wasser und Osmium. Berzelius.

Osmiumoxydulsalze. Das Hydrat löst sich in Säuren langsam, aber vollständig, mit schwarzgrüner Farbe. Berzelius.

B. *Osmiumsesquioxydul?* Os^2O^3.

Nicht für sich bekannt.

2 Os	198	89,19
3 O	24	10,81
Os^2O^3	222	100,00

($Os^2O^3 = 2 \cdot 1244{,}487 + 300 = 2788{,}973$. Berzelius.)

Die Lösung des Osmiumsesquioxydul-Ammoniaks in Säuren ist gelbbraun, und bei gröfserer Sättigung schwarzbraun. — Versetzt man die wässrige Lösung des Anderthalb-Chlorosmiumkaliums mit Kali, so wird sie schön purpurbraun; bei der Digestion lässt sie Oxydulhydrat fallen, während Osmiumsesquioxyd mit rosenrother Farbe gelöst bleibt. Berzelius.

Blaues Osmiumoxyd. — Osmium, in einer lufthaltenden Retorte geglüht, liefert zuerst ein weifses Sublimat von Osmiumsäure, hierauf ein blaues, bei durchfallendem Lichte grünes. Vauquelin. Auch beim Erhitzen des Platinerzes in einer Retorte erhält man dieses blaue, nicht in Wasser lösliche Sublimat. Descotils. — Galläpfeltinctur gibt mit wässriger Osmiumsäure eine blaue Flüssigkeit. Tennant. — Schweflige Säure bildet mit wässriger Osmiumsäure eine blaue Flüssigkeit, welche als schwefelsaures blaues Osmiumoxyd zu betrachten ist. Vielleicht ist dieses blaue Oxyd ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxydul, oder von Oxydul und Oxyd. Berzelius.

C. *Osmiumoxyd.* OsO^2.

Darstellung. 1. Man erhitzt Doppelt-Chlorosmiumkalium mit trocknem kohlensauren Natron in einer Retorte nicht ganz bis zum Glühen, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhört (mit welcher sich etwas, durch die Luft im Apparat erzeugte, Osmiumsäure verflüchtigt), und zieht den Rückstand mit Wasser und Salzsäure aus, wo das reine Oxyd bleibt. — 2. Man erhitzt das getrocknete Oxydhydrat in einem Strom von kohlensaurem Gas, wobei nach dem Wasser etwas Osmiumsäure entweicht. Berzelius.

Schwarzes Pulver. — Hält bei abgehaltener Luft Rothglühhitze ohne Zersetzung aus. Wird durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern. Berzelius.

Os	99	86,09
2 O	16	13,91
OsO^2	115	100,00

($OsO^2 = 1244{,}487 + 200 = 1444{,}487$. Berzelius.)

[821] *Osmiumoxyd-Hydrat.* — Man vermischt die gesättigte wässrige Lösung des Doppelt-Chlorosmiumkaliums mit etwas kohlensaurem Kali oder Natron; das Gemisch erscheint im Anfang unverändert, wird aber allmälig schwarz getrübt, und setzt schwarzes Oxydhydrat ab, welches durch verdünnte Salzsäure vom anhängenden Kali zu befreien ist. — Das Filtrat ist blassgelb. — Bei zu viel kohlensaurem Alkali bleibt das meiste Oxyd mit dunkelbrauner Farbe gelöst, scheidet sich aber langsam beim Hinstellen, sogleich beim Kochen, fast vollständig ab. BERZELIUS.

Osmiumoxydsalze. — Das Osmiumoxyd und sein Hydrat lösen sich nicht in Säuren; nur Salzsäure färbt sich bei langer Einwirkung gelb. Die auf andere Weisen erhaltenen Osmiumoxydsalze sind braungelb.

D. *Osmiumsesquioxyd?* OsO^3.

Dieses nimmt BERZELIUS in der rosenrothen alkalischen Flüssigkeit an (III, 841), die bei der Digestion des mit Kali versetzten wässrigen Anderthalb-Chlorosmiumkaliums unter Fällung von Oxydul entsteht.

E. *Osmiumsäure.* OsO^4.

Osmiumbioxyd, flüchtiges Osmiumoxyd. — *Bildung.* 1. Das Osmium oxydirt sich an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°, dagegen leicht bei stärkerem Erhitzen; in fein vertheiltem Zustande, wie es durch Reduction mittelt Quecksilbers oder der Ameisensäure erhalten wird, lässt es sich entzünden, und fährt dann fort zu glimmen; das dichtere hört auf zu brennen, wenn es aus dem Feuer genommen wird. Die niederen Oxyde des Osmiums, an der Luft erhitzt, verflüchtigen sich als Osmiumsäure. BERZELIUS. — 2. Das heftig geglühte Osmium ist in Salpetersäure, Salpetersalzsäure und andern Säuren unlöslich, und das minder stark geglühte löst sich in mäfsig starker Salpetersäure langsam als Osmiumsäure auf, die bei der Destillation übergeht; noch leichter löst es sich in Salpetersalzsäure, und noch leichter in erwärmter concentrirter Salpetersäure. Auch entsteht Osmiumsäure, wenn man die niederen Osmiumoxyde oder die Verbindungen des Chlorosmiums mit andern Chlormetallen mit Salpetersäure erwärmt; dessgl. wenn man mit Chlorgas gemengten Chlorosmiumdampf in Kalkmilch leitet. BERZELIUS. — 3. Beim Glühen des Osmiums mit Kalihydrat bei Luftzutritt oder bei Zusatz von Salpeter.

Darstellung. 1. Man leitet über Osmium, welches in der ersten kuglichen Erweiterung einer Glasröhre bis zum Glühen erhitzt ist, langsam Sauerstoffgas. Die meiste Osmiumsäure setzt sich in der daneben befindlichen zweiten erkälteten Kugel ab; 2 bis 3 Procent gehen mit dem Sauerstoffgas weiter, welches man daher durch wässriges Ammoniak oder Kali leitet. BERZELIUS. — 2. Nach WÖHLER (III, 709, Nr. 3). — 3. Man bringt das innige Gemenge von 3 Th. Osmiumiridium und 1 Th. Salpeter im irdenen Tiegel zum starken Rothglühen, bis die Masse teigig wird und Dämpfe [822] von Osmiumsäure entwickelt, löst sie nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser, versetzt die Lösung in einer Retorte mit so viel Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Vitriolöl und Wasser erhalten), als zur Sättigung des Kali's nöthig ist, und destillirt rasch, so lange noch Osmiumsäure übergeht. Diese überzieht die Vorlage mit einer weifsen Rinde, und schmilzt

dann unter der wässrigen Flüssigkeit in Tropfen zusammen. WOLLASTON (*Schw.* 57, 82; auch *Pogg.* 16, 167).

Eigenschaften. Sublimirt sich in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln; erstarrt nach dem Schmelzen zu einer weifsen, durchscheinenden krystallischen Masse, welche sich bei der Temperatur der Hand wie Wachs biegen lässt. VAUQUELIN. Schmilzt leichter als Wachs zu einer öligen Flüssigkeit. VAUQUELIN. Kocht und verdampft unzersetzt bei mäfsiger Wärme. Sublimirt sich selbst im Aufbewahrungsgefäfse bei geringer Temperaturdifferenz in Nadeln von einem Orte zum andern. WÖHLER (*Pogg.* 31, 164). — Röthet, in Wasser gelöst, nicht Lackmus. TENNANT, VAUQUELIN. — Schmeckt ätzend und brennend, dem Gewürznelkenöl ähnlich, VAUQUELIN; schmeckt süfslich, TENNANT. Riecht unerträglich stechend, dem Chlor und Iod ähnlich. VAUQUELIN. Luft, welche den Dampf der Osmiumsäure enthält, greift beim Einathmen die Lungen an, bewirkt langwierige Schleimabsonderung, und erregt im Auge brennenden Schmerz. BERZELIUS. Schon äufserst kleine Mengen des Dampfes wirken heftig auf Augen und Lunge. WÖHLER. — [Als Mittel gegen die schädliche Wirkung der Osmiumsäure empfiehlt CLAUS, *sogleich* Hydrothion einzuathmen. W.] — Die Osmiumsäure schwärzt durch Reduction des Osmiums alle organischen Stoffe, auch die Oberhaut, besonders wenn sie feucht sind. TENNANT, VAUQUELIN.

Os	99	75,57
4 O	32	24,43
OsO^4	131	100,00

(OsO^4 = 1244,487 + 400 = 1644,487. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Die Osmiumsäure lässt sich ohne Zersetzung in Wasserstoffgas verdampfen; leitet man jedoch das mit dem Dampfe gemengte Wasserstoffgas durch eine Röhre, die an einem Puncte glüht, so geht hier die Reduction des Osmiums vor sich, ohne Explosion, und ohne sich in die kälteren Theile des Gemenges fortzupflanzen. — Auch die Weingeistflamme reducirt die Osmiumsäure; hält man daher ein Körnchen Osmium auf dem Rande eines Platinbleches in die Weingeistflamme, so dass diese zum Theil ungehindert neben dem Platinblech in die Höhe steigen kann, so wird dieser Theil lebhaft leuchtend, weil das zu Osmiumsäure verbrennende Osmium in die Höhe steigt, und durch die Flamme wieder zu Osmium reducirt wird, welches als fein vertheilter fester Körper das Leuchten der Flamme verstärkt (I, 491). BERZELIUS. — 2. Auf glühenden Kohlen verpufft die Säure, wie Salpeter. THÉNARD. — 3. Aus der wässrigen Lösung reducirt Phosphor das Metall. TENNANT, FISCHER. — 4. Aus der wässrigen Lösung scheiden fast alle Metalle, selbst Quecksilber, welches ein Amalgam bildet, und Silber, welches [823] sich schwarz überzieht, aber nicht Gold, Platin, Rhodium und Iridium, das Osmium metallisch aus. TENNANT. — Die Metalle fällen aus der reinen wässrigen Lösung nur wenig Osmium neben einem osmiumsauren Metalloxyd, dagegen aus der mit einer Säure versetzten alles. BERZELIUS. Zink, Kadmium, Zinn und Eisen fällen das Osmium aus der angesäuerten Lösung als ein blau- oder rothschwarzes Pulver, welches lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt und ihr eine blaue Farbe ertheilt. Dagegen legt sich das Osmium an Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber sogleich fest an, ohne die Flüssigkeit zu bläuen. Ist das Zink mit Platin in Berührung, so setzt sich das Osmium mit rothgrauer Farbe an das Glas in der Nähe des Platins. Blei bewirkt

eine unvollständige Reduction und fällt zuletzt ein weifses Pulver. Silber läuft in der Flüssigkeit mit verschiedenen Farben, zuletzt schwarz an, auch in so verdünnten Lösungen, dass sie kaum Geruch zeigen; das so angelaufene Silber verliert den Osmiumüberzug erst, wenn man die Erhitzung an der Luft bis zum Glühen steigert. FISCHER (*Pogg.* 12, 499). — 5. Eisenvitriol reducirt das Osmium aus der wässrigen Lösung. Salzsaures Zinnoxydul ist ohne Wirkung. FISCHER. — 6. Die trockne Säure wird durch Hydrothion schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung in Schwefelosmium und Wasser zersetzt. BERZELIUS. — 7. Die wässrige Säure wird durch wenig schweflige Säure gelb (wahrscheinlich wegen Bildung von schwefelsaurem Osmiumoxyd); durch mehr braun (wohl von schwefelsaurem Osmiumsesquioxydul); durch noch mehr grün; durch noch mehr allmälig tief blau (schwefelsaures blaues Oxyd). BERZELIUS. — 8. Die Lösung der Osmiumsäure in stark vorwaltendem wässrigen Ammoniak schwärzt sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen in einigen Stunden, und setzt unter langsamer Entwicklung von Stickgas Sesquioxydul-Ammoniak als einen durchsichtigen gelbbraunen Ueberzug ab. BERZELIUS. — 9. Die farblose Lösung der Osmiumsäure in Weingeist oder Aether setzt in 24 Stunden alles Osmium metallisch ab. Die in Wasser gelöste Osmiumsäure wird nicht durch Weingeist oder Aether zersetzt; dagegen durch Talg und fette Oele. BERZELIUS. Galläpfeltinctur färbt die wässrige Säure anfangs purpurn, dann dunkelblau durch Bildung von blauem Oxyd. TENNANT.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässrige Osmiumsäure.* — Die Säure löst sich leicht in Wasser. VAUQUELIN. Sie löst sich sehr langsam, selbst bei einer Wärme, bei der sie schmilzt. BERZELIUS. — Wasserhelle Lösung vom Geschmack und Geruch der Säure.

b. Mit Säuren. Das Gemisch der Osmiumsäure mit wässrigen stärkeren Mineralsäuren ist gelbroth, riecht nach Osmiumsäure und lässt sie bei der Destillation übergehen.

c. Mit Salzbasen zu *osmiumsauren Salzen.* — Wässrige Osmiumsäure treibt aus den kohlensauren Alkalien keine Säure aus. BERZELIUS. Die trocknen osmiumsauren Alkalien sind gelbroth, die wässrigen sind gelb; sie zeigen keinen Geruch nach Osmiumsäure und lassen sie beim Kochen nur zum Theil entweichen. Auch beim Glühen von osmiumsaurem Kali oder Natron [824] bleibt viel Osmiumsäure zurück. Nach FREMY (*Compt. rend.* 18, 1110) liefern die osmiumsauren Alkalien mit schwefliger Säure eigenthümliche Verbindungen, in welchen die Eigenschaften der Schwefelsäure versteckt sind.

Osmium und Phosphor.

A. *Phosphor-Osmium.* — Osmium, in Phosphordampf geglüht, nimmt ihn unter Feuerentwicklung auf. Die Verbindung ist nach starkem Glühen weifs und metallglänzend, nach sehr schwachem schwarz, durch den Strich Metallglanz erhaltend. Sie entzündet sich an der Luft bisweilen von selbst, und verbrennt ohne Flamme und Geruch nach Osmiumsäure zu phosphorsaurem Osmiumoxydul. BERZELIUS.

B. *Phosphorsaures Osmiumoxydul.* — a. Durch Verbrennen des Phosphorosmiums. In kalter Salpetersäure zum Theil mit grüner Farbe löslich; mit heifser Osmiumsäure bildend. — b. Durch Behandeln des Oxydulhydrats mit wässriger Phosphorsäure. — Dunkelblaugrün, schwierig in Wasser löslich. BERZELIUS.

Osmium und Schwefel.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Osmium und Schwefel in einer Retorte verbrennt das Osmium im gebildeten Schwefeldampfe lebhaft zu Schwefelosmium. Berzelius. — Hydrothion fällt aus den salzsauren Lösungen sämmtlicher Osmiumoxyde Schwefelosmium, aus den rosenrothen (Sesquioxyd-haltenden) jedoch schwierig. Alles so erhaltene Schwefelosmium ist dunkelgelbbraun, und löst sich ein wenig in Wasser mit dunkelgelber Farbe; es löst sich leicht in Salpetersäure, und zwar bei vorwaltendem Schwefelosmium zu schwefelsaurem Oxydul, bei vorwaltender warmer Salpetersäure, wobei zugleich Osmiumsäure verdampft, zu schwefelsaurem Oxyd. Berzelius.

A. *Zweifach-Schwefelosmium.* — OsS^2 — Wässriges Zweifach-Chlorosmiumkalium gibt mit Hydrothion einen dunkelgelbbraunen Niederschlag, der sich in Wasser ein wenig mit gelber oder rothgelber Farbe löst. In wässrigen ätzenden oder kohlensauren Alkalien löst er sich nicht reichlicher, als in Wasser, und nach dem Trocknen gar nicht. Berzelius.

B. *Dritthalb-Schwefelosmium.* — OsS^2,OsS^3. — Durch Glühen des Vierfach-Schwefelosmiums im Vacuum. Hält auf 99 Th. (1 At.) Osmium 39,4 ($2\frac{1}{2}$ At.) Schwefel. Wird beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas sehr langsam zu Osmium reducirt. Selbst nach 4-stündigem Glühen hält das darüberstreichende Wasserstoffgas noch etwas Hydrothion. Berzelius.

C. *Dreifach-Schwefelosmium.* — OsS^3. — Die rosenrothen Lösungen des Sesquioxyds werden blofs dann durch Hydrothion gefällt, wenn sie, damit gesättigt, in einer verschlossenen Flasche längere Zeit zwischen 50 und 70° hingestellt [825] werden. Ist die Lösung sehr verdünnt, oder hält sie ein fremdes Salz beigemischt, so bleibt sie selbst bei diesem Verfahren rosenroth, und beim Abdampfen entweicht das Hydrothion. Berzelius.

D. *Vierfach-Schwefelosmium.* — OsS^4. — Wässrige Osmiumsäure wird durch Hydrothion sogleich schwarzbraun, wird aber erst bei Säurezusatz gefällt unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Der braunschwarze Niederschlag erscheint nach dem Trocknen schwarz. — In einem luftleeren Destillationsgefäfse geglüht, entwickelt er Schwefel, und zeigt dann bei einer gewissen Temperatur eine Feuererscheinung, wobei er decrepitirt und grau und metallglänzend wird, ohne dass sich dabei ein permanentes Gas entwickelt, und geht in B über. Es löst sich nicht in ätzenden, kohlensauren und Hydrothion-Alkalien.

E. *Schwefelsaures Osmiumoxydul.* — Man löst Schwefelosmium in einer unzureichenden Menge von Salpetersäure, oder Osmiumoxydulhydrat in Schwefelsäure. — Dunkelbraungrüne Lösung, beim Abdampfen eine dunkelgraubraune Masse mit dendritischen Auswüchsen lassend. Diese ist leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung wird durch kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron nicht gefällt, mit welchen sie beim Abdampfen einen grünbraunen, efflorescirenden, trocken bleibenden Rückstand liefert. Hat man hierbei kohlensaures Ammoniak angewandt, so gibt der Rückstand bei der Destillation Wasser und schwefligsaures Ammoniak, und lässt graues, metallglänzendes Schwefelosmium. Berzelius.

F. *Schwefelsaures blaues Osmiumoxyd.* — Man versetzt wässrige Osmiumsäure mit überschüssiger schwefliger Säure, dampft die

dunkelblaue Flüssigkeit ab, wobei die überschüssige schweflige Säure entweicht, und eine dunkelblaue rissige, doch etwas weiche Masse bleibt, die nach völligem Austrocknen Kupferfarbe erhält. — Der Rückstand gibt beim Erhitzen zuerst Wasser, dann Osmiumsäure, zuletzt viel blaues Sublimat, welches viel Schwefelsäure hält, und lässt nach vollem Glühen metallisches Osmium von blauweifsem Metallglanz und von der Form der angewandten Stücke. Das hierbei vorgeschlagene Ammoniak färbt sich zuerst gelb durch Osmiumsäure, dann, weil auch blaues Sublimat in das Ammoniak übergeht, purpurbraun, wird beim Abdampfen dunkelbraun, und lässt eine dunkelbraune Salzmasse, welche schwefelsaures Sesquioxydul zu enthalten scheint. — In Wasserstoffgas erhitzt, gibt der gewaschene und getrocknete blaue Rückstand Wasser, Schwefelsäure, Hydrothion und zuletzt viel blaues Sublimat, und lässt Osmium, mit wenig Schwefel verbunden. — Der blaue Rückstand löst sich nach dem völligen Eintrocknen nicht mehr ganz in Wasser, welches sich jedoch blau färbt und durch Aufnahme der überschüssigen Schwefelsäure sauer wird; das Ungelöste, mit Wasser gewaschen, dann in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, theilt frischem Wasser wieder eine blaue Farbe mit. Vor der Eintrocknung ist das [826] blaue Salz in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich; aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure gröfstentheils gefällt, doch bleibt die darüberstehende saure Flüssigkeit durch Gehalt an Anderthalb-Chlorosmium braun. Berzelius. Aus der mit Salz- oder Schwefel-Säure versetzten blauen Lösung fällt Eisen nicht alles Osmium, so dass die Flüssigkeit dunkler grün bleibt, als eine Eisenlösung, und das gefällte Osmium gibt, nach dem Waschen und Trocknen in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, Wasser, wenig blaues Sublimat und Hydrothion, hält also noch Schwefelsäure beigemischt. Berzelius.

Man erhält auch ein blaues Sublimat beim Erhitzen von Osmium, welches Schwefel hält, in Sauerstoffgas, welches weniger flüchtig, als die zugleich gebildete Osmiumsäure, und in Wasser fast unlöslich ist. Eben so beim Schmelzen von Osmiumiridium mit zweifach-schwefelsaurem Kali im Destillirapparat; doch hält dieses blaue Sublimat so viel Säure, dass es sich in Wasser löst. Berzelius.

G. *Schwefelsaures Osmiumoxyd.* — Man löst Zweifach-Schwefelosmium in überschüssiger kalter Salpetersäure und dampft ab. Hierbei verflüchtigt sich etwas Osmiumsäure. — Dunkelgelbbrauner Syrup, in Wasser mit braungelber Farbe löslich. Die Lösung röthet stark Lackmus und schmeckt weder sauer, noch metallisch, sondern herb; sie wird durch schweflige Säure etwas blasser, ohne gebläut zu werden; sie wird durch Alkalien gefällt, und gibt mit salzsaurem Baryt einen gelben, Osmiumoxyd-haltenden Niederschlag. Berzelius.

Es gelang Vauquelin nicht, Osmium mit Iod durch Erhitzen in einer Glasröhre zu vereinigen.

Osmium und Chlor.

A. *Einfach-Chlorosmium.* — Das Chlorgas wirkt nicht auf kaltes Osmium ein; leitet man trocknes Chlorgas über, in einer langen Röhre erhitztes Osmium, so entsteht zuerst Einfach-Chlorosmium als dunkelgrünes, dann, in gröfserer Entfernung vom Osmium, Zweifach-Chlorosmium als rothes Sublimat. — Das Einfach-Chlorosmium, der Luft ausgesetzt, wo es Feuchtigkeit anzieht, oder mit feuchtem Chlorgas bereitet, liefert dunkelgrüne Nadeln; es löst sich in sehr wenig Wasser zu einer schön grünen Flüssigkeit, die durch etwas mehr Was-

ser bald undurchsichtig wird und allmälig mit grauen wolligen Theilchen von Osmium erfüllt wird, und sich bei noch gröfserer Wassermenge sogleich zersetzt, indem Osmium in bläulichen Flocken niederfällt, während im Wasser Salzsäure und Osmiumsäure gelöst bleibt. BERZELIUS.

Os	99	73,66
Cl	35,4	26,34
OsCl	134,4	100,00

B. *Anderthalb-Chlorosmium?* — Ist blofs in Verbindung mit Salmiak bekannt. Scheint eine braune oder purpurrothe Farbe zu besitzen. Stellt man z. B. gesättigte wässrige Osmiumsäure mit Salzsäure und Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruchs zusammen, [827] und dampft die Flüssigkeit im Vacuum über Vitriolöl ab, so bleibt ein glänzender purpurner Firniss von metallischem Geschmack, die Haut schwärzend, an der Luft weich werdend, in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Alkalien zuerst ein purpurbraunes klares Gemisch, welches bei gelinder Digestion schwarzes Oxyd absetzt. BERZELIUS.

C. *Zweifach-Chlorosmium.* — Bildet sich beim Hinwegleiten von Chlorgas über erhitztes Osmium als ein dunkelgelber Nebel, welcher sich als ein rothes Pulver ansetzt. War das Chlorgas feucht, oder wird das Zweifach-Chlorosmium der Luft dargeboten, so verwandelt es sich zuerst in einen durchsichtigen gelben Ueberzug, dann in eine dunkelzinnoberrothe krystallische Masse, nicht in der Wärme der Hand schmelzend, und weiterhin in der Röhre in gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln und Blätter, in der Wärme der Hand schmelzend, die wahrscheinlich reicher an Wasser sind, als die rothen Krystalle, vielleicht aber auch im Chlorgehalt verschieden sind. — Das Zweifach-Chlorosmium löst sich in wenig Wasser mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich mit mehr Wasser grün, wird dann schnell undurchsichtig, und zersetzt sich unter völliger Entfärbung wie die des Einfach-Chlorosmiums. BERZELIUS.

D. *Dreifach-Chlorosmium?* — Nur in Verbindung mit Salmiak bekannt.

E. *Salzsaure Osmiumsäure.* — Durch Vermischen wässriger Osmiumsäure mit Salzsäure, oder durch Lösen des Osmiums in Salpetersalzsäure, wobei sich aber, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, viel Osmiumsäure verflüchtigt. — Gelbrothe, nach Osmiumsäure riechende Flüssigkeit, in welcher eine Zinkplatte eine schöne blaue Färbung, dann Fällung des Osmiums in schwarzen Flocken, und, wenn sie verdünnt ist, Galläpfeltinctur eine blaue Färbung hervorbringt. VAUQUELIN.

Osmium und Stickstoff.

[A. *Osmiumsäure.* — Os^2NO^5 GERHARDT; Os^2NO^4 FRITZSCHE u. STRUVE. — Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Osmiumsäure. — Setzt man Ammoniak zu einer Lösung von Osmiumsäure in überschüssigem Kali, so wird die tief pomeranzengelbe Lösung hellgelb, indem ein neues Salz entsteht, das sich entweder sogleich oder beim Eindampfen bei gelinder Wärme als gelbes krystallisches Pulver ausscheidet. Die Gegenwart von Kali oder eines andern basischen Oxydes ist für die Bildung der Säure nicht unbedingt erforderlich; das Ammoniaksalz ist aber in reinem Zustande sehr veränderlich und wird beim Eindampfen leicht zersetzt. — FRITZSCHE u. STRUVE, welche die Säure entdeckten, gaben ihr die Formel

OsN,OsO^4, indem sie sie als eine Verbindung von Stickstoffosmium OsN (welches sie *Osman* nennen) mit Osmiumsäure betrachten und desshalb *Osman-Osmiumsäure* nennen. GERHARDT hält sie für eine Verbindung von 2 At. Osmium, 1 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff, die nach folgender Gleichung entsteht: $2OsO^4 + NH^3 = 3HO + Os^2NO^5$. Wäre die Formel von FRITZSCHE u. STRUVE richtig, so müsste bei der Bildung der Säure 1 At. Sauerstoff entweichen, doch bemerken sie ausdrücklich, dass dabei keine Gasentwicklung stattfindet. Uebrigens stimmt die Formel Os^2NO^4 besser mit den Resultaten der Analysen von FRITSCHE u. STRUVE.

Im freien Zustande nicht bekannt.

	Berechnung nach FRITZSCHE u. STRUVE.			Berechnung nach GERHARDT.	
Os^2	198	81,14	Os^2	198	78,57
N	14	5,74	N	14	5,56
O^4	32	13,12	O^5	40	15,87
Os^2NO^4	244	100,00	Os^2NO^5	252	100,00

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Osmiamsäure.* Man zersetzt eine Lösung von osmiamsaurem Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, oder frischbereitetes und noch feuchtes osmiamsaures Silberoxyd durch verdünnte Salzsäure. Die abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit kann mehrere Tage aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen, wenn sie hinreichend verdünnt ist; in concentrirtem Zustande wird sie braun und zersetzt sich unter Gasentwicklung, indem sich Osmiumsäure bildet und ein schwarzer osmiumhaltiger, nicht explosiver Körper sich ausscheidet. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man eine verdünnte Lösung über Vitriolöl verdunsten lässt.

Die Osmiamsäure ist eine sehr starke Säure; sie treibt nicht nur die Kohlensäure aus ihren Salzen aus, sondern zersetzt auch Chlorkalium. Wenn man die wässrige Säure in Berührung mit Chlorkaliumkrystallen verdunsten lässt, so entstehen Krystalle von osmiamsaurem Kali. Zink löst sich in ihrer Lösung unter schwacher Gasentwicklung; sie wird dabei aber theilweise zersetzt, indem das Zink sich mit einem festanheftenden schwarzen Ueberzug bedeckt und in der Flüssigkeit ein flockiger Körper ausgeschieden wird, während zugleich der Geruch der Osmiumsäure auftritt. Sobald die noch unzersetzte Säure mit Zink gesättigt ist, hört diese Einwirkung auf. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von Säuren nicht zersetzt, beim Erwärmen wird die Lösung braun und gibt Osmiumsäure. Die Zersetzungsproducte sind je nach den angewandten Säuren verschieden.

b. Mit Salzbasen zu *osmiamsauren Salzen.* — *Bildung.* 1. Bei der Einwirkung von Osmiumsäure auf die ammoniakalische Lösung der Basen. (So entsteht das Kali, Zink und Silbersalz.) — 2. Durch Fällen des Kalisalzes mit verschiedenen Metallsalzen. — 3. Durch Zersetzung des Silbersalzes durch die Chlormetalle. — Sie sind wasserfrei. Beim Erhitzen zersetzen sie sich mit Verpuffung, indem metallisches Osmium, ein osmiamsaures Salz und eine niedrigere Oxydationsstufe des Osmiums entstehen. Dieselbe Zersetzung erleiden einige Salze durch Stofs. Osmiamsaures Quecksilberoxydul verflüchtigt sich indessen bei raschem Erhitzen ruhig und entwickelt den Geruch der Osmiumsäure. — Gegen Säuren verhalten sich die meisten osmiamsauren Salze wie die wässrige Säure. Das Verhalten gegen Salzsäure s. (III, 853).

Die Lösungen der Osmiamsäure und ihrer Salze geben mit essigsaurem Bleioxyd einen schmutziggelben, mit salpetersaurem Quecksilber-

oxydul einen hellgelben und mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallischen citronengelben Niederschlag. FRITZSCHE u. STRUVE. W.⌉

B. *Salpetersaures Osmiumoxydul.* — Das Oxydulhydrat löst sich in kalter Salpetersäure mit grüner Farbe; die gesättigte Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem grünen durchsichtigen Firniss ein. BERZELIUS.

C. *Osmiumsesquioxydul-Ammoniak.* — Man löst Osmiumsäure in stark überschüssigem wässrigen Ammoniak, erwärmt das rothgelbe Gemisch einige Zeit in verschlossener Flasche auf 40 bis 60°, bis das Osmiumsesquioxydul-Ammoniak unter schwarzbrauner Färbung des Gemisches sich niederzuschlagen anfängt, öffnet sie dann lose, weil sich jetzt keine Osmiumsäure mehr verflüchtigt, und weil sonst das Stickgas nicht entweichen könnte. Die Zersetzung erfolgt in der Kälte langsam, in der Wärme in 2 Stunden. Zuletzt verdampft man die dunkle Flüssigkeit, welche noch das Meiste gelöst enthält, in einem offenen Gefäfse, bis alles freie Ammoniak entwichen [828] ist, und wäscht den schwarzen Niederschlag auf dem Filter aus. — Braunschwarzes Pulver. — Nach dem Trocknen erhitzt, zersetzt es sich unter Zischen und Entwicklung von Stickgas und Wasserdampf und Reduction des Metalls, wobei die Masse zum Gefäfse herausgeblasen wird; wurde es zuvor mit wässrigem Kali gekocht, dann gewaschen und getrocknet, so verpufft diejenige Portion, die unmittelbar von der Hitze getroffen wird, mit einem Knalle, und schleudert das Danebenliegende unzersetzt fort. Es löst sich wenig in Säuren mit brauner Farbe. Durch Ameisensäure wird es nicht reducirt. — Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Selbst wenn man wässrigen Anderthalb-Chlorosmium-Salmiak mit überschüssigem kohlensauren Kali versetzt, das Filtrat zur Trockne abdampft, dann mit Salzsäure sättigt und mit Kali mischt, erhält man einen Niederschlag, welcher in der Hitze unter heftiger Gasentwicklung zersetzt wird, also immer noch Ammoniak hält. BERZELIUS.

D. *Osmiumsaures Ammoniak.* — Osmiumsäure, mit Ammoniak übergossen, vereinigt sich damit unter Wärmeentwicklung, so dass sie zu gelben Tropfen schmilzt, welche niedersinken, und zu pomeranzengelbem, nicht krystallischen osmiumsauren Ammoniak gestehen. Dieses riecht an der Luft stark nach Osmiumsäure; es löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe, und lässt sich ohne Zersetzung aufheben, sobald kein überschüssiges Ammoniak zugefügt wird. BERZELIUS.

⌈E. *Osmiamsaures Ammoniak.* — Man zersetzt osmiamsaures Silberoxyd durch Ammoniak. — Krystallisirt in grofsen Krystallen, die mit dem Kalisalz isomorph zu sein scheinen. In Wasser und Weingeist leicht löslich. Zersetzt sich bei 125° unter Verpuffung. FRITZSCHE u. STRUVE. W.⌉

F. *Schwefelsaures Osmiumsesquioxydul-Ammoniak.* — Man löst das Osmiumsesquioxydul-Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure und dampft ab. — Braun, in Wasser löslich. Die überschüssige Schwefelsäure lässt sich durch Abdampfen und Erhitzen entfernen, ohne Reduction des Osmiums; aber der Rückstand lässt beim Auflösen in Wasser etwas basisches Salz. BERZELIUS.

G. *Einfach-Chlorosmium-Salmiak* oder *Einfach-Chlorosmium-Ammonium.* — 1. Fängt man das über erhitztes Osmium geleitete Chlorgas, welches Zweifach-Chlorosmiumdampf beigemengt enthält, in

wässrigem Ammoniak auf und verjagt man aus der braunen Flüssigkeit durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak, so erhält man eine gelbbraune Flüssigkeit, welche wahrscheinlich dieses Salz hält, und beim Abdampfen einen braunen Rückstand liefert, welcher, durch behutsames Erhitzen im bedeckten Tiegel vom überschüssigen Salmiak befreit, grünlich wird. — 2. Löst man Zweifach-Chlorosmiumkalium in wässrigem Ammoniak, so bleibt ein dunkelgrünes Pulver, welches ebenfalls Einfach-Chlorosmium-Salmiak zu sein scheint. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, abgedampft und bis zur anfangenden Verdampfung des Salmiaks erhitzt, lässt Einfach-Chlorosmium-Salmiak, mit Chlorkalium gemengt. Berzelius.

H. *Anderthalb-Chlorosmium-Salmiak* oder *Anderthalb-Chlorosmium-Ammonium*. — Man löst Osmiumsesquioxydul-Ammoniak in concentrirter Salzsäure, und dampft die dunkelgelbbraune Lösung zur Trockne ab. — Braunschwarze, [829] amorphe luftbeständige Masse. — Kommt, in einer Retorte erhitzt, in unvollkommenen Fluss, bläht sich auf (was durch Hinzufügen von $1/_3$ Salmiak verhindert wird), entwickelt Salzsäure und lässt Osmium. — Löst sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe, doch bleibt, wenn es zu stark erhitzt worden war, ein basisches Salz in braunen Flocken ungelöst. Aus der wässrigen Lösung fällt, selbst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure, Zink nur einen geringen Theil des Osmiums, und Eisen gar nichts. Die Verbindung löst sich auch in Weingeist mit derselben Farbe, doch nicht so reichlich, wie in Wasser. Berzelius.

I. *Dreifach-Chlorosmium-Salmiak*. — Wahrscheinlich ist das hier zu beschreibende Salz dafür zu nehmen: Man sättigt Osmiumsäure mit wässrigem Ammoniak, übersättigt die Lösung nach einigen Tagen ruhigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur und bei abgehaltenem Sonnenlichte mit Salzsäure, lässt wenig Quecksilber unter öfterem Schütteln auf das Gemisch wirken, bis der Geruch nach Osmiumsäure in einigen Tagen verschwunden ist, und verdunstet die bräunlich purpurrothe Flüssigkeit nach dem Abgiefsen vom Quecksilber zur Trockne. — Es bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, welcher in Weingeist gelöst wird. Hierbei bleibt eine, in Wasser mit purpurbrauner Farbe lösliche, Materie zurück, welche wahrscheinlich Anderthalb-Chlorosmium-Salmiak ist. Die prächtig rothe weingeistige Lösung dagegen lässt beim freiwilligen Verdunsten den Dreifach-Chlorosmium-Salmiak als eine braune, verworren krystallische Masse. — Dieselbe gibt bei der Destillation Salmiak und lässt Osmium; sie löst sich in wenig Wasser mit höchst dunkelrother, in mehr Wasser mit purpur- oder rosenrother Farbe, gleich übermangansaurem Kali. Fixe Alkalien verändern in der Kälte nicht die Farbe der Lösung; bei der Digestion wird jedoch durch das freiwerdende Ammoniak eine niedrigere Oxydationsstufe hervorgebracht. Berzelius.

K. *Salpetersaures-Sesquioxydul-Ammoniak*. — Man löst das Sesquioxydul-Ammoniak in Salpetersäure. Die in der Wärme gesättigte Lösung lässt die Verbindung als ein dunkelbraunes Pulver fallen; die saure Lösung gibt beim Abdampfen einen braunen extractähnlichen Stoff, welcher bei 40° zu derselben erdartigen braunen Substanz austrocknet. Beim Erhitzen an einem Puncte verbrennt dieselbe wie

feuchtes Schiefspulver, und wirft das Osmium als ein schwarzes, nicht metallisches Pulver umher. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, viel mehr in heifsem. Berzelius.

Destillirt man osmiumsaures Kali mit Salzsäure, so bleibt unter Entwicklung von Osmiumsäure ein Chlorosmium, aus welchem Salmiak ein mennigrothes, sehr wenig in Wasser lösliches Salz fällt, bei dessen Glühen reines Osmium bleibt. Fremy. [Es ist nicht ausgemittelt, welches Chlorosmium sich in diesem Salze befindet.]

[830] **Osmium und Kalium.**

A. *Osmiumoxydul-Kali.* — Bei der Zersetzung des Einfach-Chlorosmiumkaliums durch überschüssige Kalilauge bleibt etwas Oxydul mit schmutzig-grüngelber Farbe gelöst. Berzelius.

B. *Osmiumsesquioxydul-Kali.* — Das Osmiumsesquioxydul-Ammoniak löst sich in wässrigem ätzenden und kohlensaurem Kali. Berzelius.

C. *Osmiumsesquioxyd-Kali; wässriges.* — Rosenrothe Flüssigkeit (III, 842, D). Beszelius.

Hiermit kommt vielleicht folgendes rothe Salz überein, welches Fremy *Osmite de potasse* nennt: Wässriges osmiumsaures Kali, mit wenig Weingeist gemischt, färbt sich unter Wärmeentwicklung roth und setzt das Salz als rothes Pulver ab; oft wird hierbei alles Osmium in dieser Gestalt gefällt. Man wäscht das Pulver mit Weingeist, welcher nichts löst. Es krystallisirt in schön rothen Oktaedern. Hinzugefügte schwächere Säuren bewirken das Zerfallen der Säure des rothen Salzes in Osmiumsäure und schwarzes Oxyd. In kaltem wässrigen Salmiak löst sich das Salz zuerst, zersetzt sich aber dann unter Fällung eines kaum in Wasser löslichen gelben Salzes, welches, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, reines Osmium lässt. Fremy (*Compt. rend.* 18, 144).

D. *Osmiumsaures Kali.* — 1. Man mischt Osmiumsäure mit wässrigem Kali, oder sättigt Kalihydrat mit dem Dampf der Säure. Berzelius. — 2. Man glüht Osmium mit Kalihydrat oder Salpeter, wobei ein Theil der Osmiumsäure verdampft. Tennant. — Die feste Verbindung ist dunkelroth. Berzelius. — Die wässrige Lösung ist gelb, und riecht wenig (nicht, Berzelius) nach Osmiumsäure. Tennant.

[E. *Schwefligsaures Osmiumoxydul-Kali.* — Beim Erwärmen einer Lösung von Chlorosmiumkalium mit schwefligsaurem Kali wird die Flüssigkeit anfangs dunkel-, dann hellroth und zuletzt farblos, und zugleich scheidet sich das Doppelsalz als weifser pulvriger Niederschlag aus. — Chlorosmiumkalium wird von freier schwefliger Säure in der Kälte nicht verändert; wird das fein gepulverte Salz mit einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure übergossen, so löst sich weniger darin auf, als reines Wasser aufnehmen würde. Beim Erhitzen wird die Lösung zum Theil zersetzt, wird dunkelgrün, indem sich schwarzes Osmiumoxyd bildet; aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt unverändertes Chlorosmiumkalium. — Leichtes, dem Magnesia ähnliches Pulver, weifs, mit röthlichem Farbenton, das aus zarten Krystallblättchen besteht. In Wasser unlöslich, fast geschmacklos. Zersetzt sich bei 180° und wird schmutzig violett. Verhält sich im Uebrigen wie das Iridiumsalz (III, 822). Claus (*Ann. Pharm.* 63, 355).

Wasserhaltig.			Bei 100° getrocknet.			CLAUS.
3KO	141,6	34,65	3KO	141,6	31,22	31,14
Os	99,0	24,23	Os	99,0	21,83	21,90
O	8,0	1,96	O	8,0	1,76	
$5SO^2$	160,0	39,16	$5SO^2$	160,0	35,27	35,20
			5HO	45,0	9,92	
$3(KO,SO^3) + OsO,2SO^2$	408,6	100,00	+ 5 Aq	453,6	100,00	W.]

F. *Einfach-Chlorosmiumkalium.* — a. Man löst Einfach-Chlorosmium nebst Chlorkalium in ganz wenig Wasser, dampft ab, zieht den Rückstand mit wenig Wasser aus, welches das überschüssige Chlorkalium gröfstentheils zurücklässt, und dampft ab. — Hellbraune Säulen. Weingeist reducirt daraus viel Osmium. Sucht man daher das überschüssige Chlorkalium durch Weingeist aus dem Salze auszuziehen, so ist in 1 Stunde alles Osmium in der Flüssigkeit reducirt; der nicht vom Weingeist gelöste Theil der braunen Krystalle gibt mit Wasser eine braune Lösung, welche die Haut schwärzt und nach einiger Zeit reducirtes Osmium absetzt [wegen noch anhängenden Weingeistes?] — b. Man vermischt die wässrige Lösung des Zweifach-Chlorosmiumkaliums mit Weingeist, filtrirt vom gefällten Salze ab, destillirt das gelbe Filtrat, oder setzt es dem Sonnenlichte aus, wobei sich etwas Aetherisches entwickelt, und viel Osmium niederfällt, und lässt die davon abfiltrirte Flüssigkeit freiwillig verdunsten. — An den Wandungen des Gefäfses ausgewitterte, dunkelgrüne, undeutliche Krystalle, viel leichter in Wasser, als in Weingeist, mit grüner Farbe löslich. BERZELIUS.

G. *Anderthalb-Chlorosmium-Chlorkalium.* — Noch zweifelhaft. Versetzt man gesättigte wässrige Osmiumsäure mit Kali, dann mit Salzsäure, lässt Quecksilber darauf einwirken, bis aller Geruch [831] verschwunden ist, und dampft das Filtrat ab, so erhält man ein mit freiem Chlorkalium gemengtes braunes Doppelsalz, wenig in Weingeist löslich. Dieses ist vielleicht das Salz F. BERZELIUS.

H. *Zweifach-Chlorosmiumkalium.* — Man erhitzt ein inniges Gemenge von gleichviel gepulvertem Osmium und Chlorkalium in einem Strome von Chlorgas bis zum anfangenden Glühen. Das Chlorgas wird langsam absorbirt; der nicht aufgenommene Theil desselben wird in Ammoniak aufgefangen, um kein Osmium zu verlieren. Man zieht aus dem gebildeten, in der Hitze schwarzen, nach dem Erkalten mennigrothen Pulver das überschüssige Chlorkalium durch wenig kaltes Wasser, löst den Rückstand in heifsem Wasser und lässt freiwillig verdunsten.

Dunkelbraune, glänzende regelmäfsige Oktaeder, von zinnoberrothem Pulver. — Das Salz erträgt gelindes Glühen; entwickelt bei der Erweichungshitze des Glases Chlorgas nebst wenig sublimirtem Einfach-Chlorosmium, und lässt Chlorkalium, mit weifsem metallglänzenden Osmium gemengt. Entwickelt bei der Destillation mit Salpetersäure Osmiumsäure, und lässt Salpeter nebst Chlorkalium. — Löst sich in kaltem Wasser mit citronengelber, in kochendem reichlicher mit dunkelgelber, ins Grünliche ziehender Farbe. Mit der wässrigen Lösung befeuchtetes Papier nimmt im Sonnenlichte durch Reduction eine nicht auszuwaschende blaue Farbe an. Die wässrige Lösung wird durch schweflige Säure selbst beim Kochen nicht verändert; Weingeist fällt aus ihr das Gelöste als ein zinnoberrothes Krystallmehl, wobei die Flüssigkeit gelb bleibt. BERZELIUS.

Die Verbindungen des Osmiums haben, wie BERZELIUS zeigte, Neigung

sich mit denen des Iridiums zu vereinigen. So erhält man ein Gemisch von Zweifach-Chlorosmiumkalium und Zweifach-Chloriridkalium in braunschwarzen Oktaedern, wenn man das natürliche Osmiumiridium, mit Chlorkalium gemengt, in Chlorgas glüht. Die Analyse dieses Salzes ist auf der folgenden Tabelle gegeben = $2(KCl,IrCl^2) + KCl,OsCl^2$. — Dieses Salz, mit gleichviel kohlensaurem Natron gemengt und geglüht, entwickelt das meiste Osmium als Osmiumsäure, und lässt Iridsesquioxydul, mit noch etwas Osmiumoxyd, welches durch Digestion mit Salpetersalzsäure und Glühen des hierauf reducirten Iridiums an der Luft entfernt werden kann. Hermann (*Pogg.* 37, 407).

			Berzelius.				Hermann.
KCl	74,6	30,52	30,46	3 KCl	223,8	30,53	
Os	99	40,51	40,64	Os	99	13,50	13,4
2 Cl	70,8	28,97	28,90	2 Ir	198	27,00	26,6
				6 Cl	212,4	28,97	
$KCl,OsCl^2$	244,4	100,00	100,00		733,2	100,00	

I. *Schwefligsaures Osmiumoxydul-Chlorkalium.* — $3KCl + OsO,2SO^2$. — Man behandelt das Salz E mit Salzsäure. Braunroth, krystallisch, leicht löslich, von scharfem Geschmack. Wasserfrei. Claus (*Ann. Pharm.* 67, 375).

			Claus.
3K	117,6	29,76	29,38
Os	99,0	25,06	25,00
O	8,0	2,17	2,47
$2SO^2$	64,0	16,16	16,40
3Cl	106,2	26,85	26,75
	394,8	100,00	100,00

K. *Osmiamsaures Kali.* — Wird, wie (III, 847) beschrieben ist, dargestellt oder besser, indem man unter Umrühren feste Osmiumsäure in starker Kalilauge löst, die mit Ammoniak versetzt ist. Die Flüssigkeit wird hellgelb und setzt das Salz als gelbes, körniges Pulver ab. Oder man leitet die bei der Destillation von Osmiumsäure haltenden Flüssigkeiten (wie sie bei der Platinerz-Analyse entstehen) entwickelten Dämpfe in mit Ammoniak versetzte Kalilauge, wobei man aber die gleichzeitige Destillation von salpetrigen Dämpfen verhindern muss, weil dadurch die Osmiamsäure zersetzt werden würde. Statt des Aetzkali's kohlensaures Kali zu nehmen ist weniger vortheilhaft. — Ausgebildete Krystalle erhält man durch Auflösen des zuerst ausgeschiedenen Pulvers in möglichst wenig kochendem Wasser; beim Erkalten entstehen kleine citronengelbe Krystalle. Beim freiwilligen Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung entstehen gröfsere Krystalle in Gestalt spitzer Quadratoktaeder. — Die Krystalle sind wasserfrei. — In Alkohol ohne Zersetzung löslich, doch viel weniger als in Wasser; beim Verdunsten der Lösung wird es nur wenig zersetzt. In Aether unlöslich. Fritzsche und Struve.

Berechnung nach Fritzsche u. Struve.			nach Gerhardt.			Fritzsche u. Struve.
KO	47,2	16,14	KO	47,2	15,77	16,13
2 Os	198,0	68,10	2 Os	198,0	66,17	67,90
N	14,0	4,80	N	14,0	4,68	4,82
4 O	32,0	10,96	5 O	40,0	13,38	11,15
KO,Os^2NO^4	291,2	100,00	KO,Os^2NO^5	299,2	100,00	100,00

Wird das Salz mit starker Salzsäure befeuchtet, so findet sogleich eine starke Einwirkung statt, indem zugleich Chlor oder eine Sauerstoff-

verbindung des Chlors entweicht; die Säure wird schön purpurroth und die Krystalle bedecken sich mit einer Rinde, die aus zwei verschiedenen Salzen besteht, in welche sich die ursprünglichen Krystalle zuletzt ganz verwandeln. Eine kaltgesättigte Lösung des Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure nicht zersetzt, beim Erwärmen wird sie vorübergehend roth, dann braun und entwickelt Osmiumsäure. Wird das Kochen fortgesetzt bis keine Osmiumsäure mehr entweicht, und die Flüssigkeit zum Krystallisiren eingedampft, so scheiden sich drei verschiedene Salze aus, ein grünes in Gestalt sechsseitiger Tafeln, ein anderes in grünen Nadeln und ein rothes, die sich beim Auflösen in Wasser zu zersetzen scheinen. FRITZSCHE u. STRUVE.

Osmium und Natrium.

Osmiamsaures Natron. — Leichter löslich als das Kalisalz; wird daher am besten durch Zersetzung des Silbersalzes durch Chlornatrium erhalten. Die Lösung gibt beim Verdunsten zuerst eine syrupartige Masse, die später krystallisch wird.

Osmium und Baryum.

Osmiamsaurer Baryt. — Man zersetzt das Silbersalz durch Chlorbaryum. Krystallisirt leicht in gelben glänzenden Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser; verpufft bei 150°. FRITZSCHE u. STRUVE.

Berechnung nach FRITZSCHE u. STRUVE.			nach GERHARDT.			FRITZSCHE u. STRUVE.
BaO	76,7	23,79	BaO	76,7	23,33	23,88
2Os	198,0	61,89	2Os	198,0	60,24	61,07
N	14,0	4,36	N	14,0	4,25	4,27
4O	32	9,96	5O	40,0	12,18	10,78
BaO,Os^2NO^4	320,7	100,00	BaO,Os^2NO^5	328,7	100,00	100,00 W.]

Osmium und Calcium.

Osmiumsaures Kalk. — Wässrige Osmiumsäure bildet mit Kalk eine hellgelbe Flüssigkeit, welche mit Galläpfelaufguss einen dunkelrothen Niederschlag gibt. TENNANT. — Wenig Ameisensäure fällt die Lösung metallisch blau. FR. WEISS u. DÖBEREINER. (*Ann. Pharm.* 14, 17), — Die von überschüssigem Kalkwasser [832] aufgefangenen Dämpfe der Osmiumsäure (III, 701, Nr. 26) erzeugen gelbe Flocken. VAUQUELIN.

[Osmium und Zink.

A. *Osmiamsaures Zinkoxyd.* — Leicht löslich in Wasser; in fester Form nicht dargestellt. FRITZSCHE u. STRUVE.

B. *Osmiamsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — 1. Man setzt ein Zinksalz zu einer Lösung von Osmiumsäure in Ammoniak. — 2. Man versetzt das Kalisalz mit Ammoniak und fügt ein Zinksalz hinzu. — Hellgelbes Krystallpulver, das in der Luft ohne Gewichtsverlust getrocknet werden kann. Unlöslich in Ammoniak; wird von Wasser schon in der Kälte und vollständig beim Kochen zersetzt, indem alles Zinkoxyd sich ausscheidet und osmiamsaures Ammoniak in Lösung bleibt. FRITZSCHE u. STRUVE.

Berechnung nach Fritzsche u. Struve.			nach Gerhardt.			Fritzsche u. Struve.
$2NH^3$	34,0	10,69	$2NH^3$	34,0	10,41	10,35
ZnO	40,2	12,63	ZnO	40,2	12,33	12,28
Os^2NO^4	244,0	76,68	Os^2NO^5	252,0	77,26	
$2NH^3,ZnO,Os^2NO^4$	318,2	100,00	$2NH^3,ZnO,Os^2NO^5$	326,2	100,00	W.]

Osmium und Zinn.

Osmiumsaures Zinn? — Osmiumsaurer Kalk fällt salzsaures Zinn braun. Tennant.

Osmium und Blei.

A. *Osmiumsaures Bleioxyd.* — Osmiumsaurer Kalk fällt Bleisalze gelbbraun. Tennant.

[B. *Osmiamsaures Bleioxyd.* — Salpetersaures Bleioxyd gibt mit osmiamsaurem Kali sogleich keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber entstehen Krystalle, die sich sehr leicht zersetzen. Essigsaures Bleioxyd bringt in osmiamsauren Salzen einen unkrystallinischen Niederschlag hervor, der zuerst schmutziggelb ist, aber bald purpurroth wird und Osmiamsäure entwickelt. Fritzsche u. Struve.

C. *Osmiamsaures Bleioxyd-Chlorblei.* — $PbCl + PbO,OsNO^4$? — Wenn eine Lösung von Chlorblei oder von salpetersaurem Bleioxyd mit Salzsäure versetzt, mit osmiamsaurem Kali vermischt wird, so entsteht allmälig ein gelber krystallischer Niederschlag, der die oben gegebene Zusammensetzung zu haben scheint. Fritzsche u. Struve. W.]

Osmium und Kupfer.

Osmium-Kupfer. — Sehr dehnbar, leicht in Salpetersalzsäure löslich; die Lösung gibt bei der Destillation Osmiumsäure. Tennant.

Osmium und Quecksilber.

A. *Osmium-Amalgam.* — Indem man wässrige Osmiumsäure durch Quecksilber zersetzt; das so erhaltene weiche Amalgam wird fester, wenn man den Ueberschuss des Quecksilbers auspresst. Beim Destilliren dieses Amalgams bleibt das metallische Osmium in Pulvergestalt zurück. Tennant.

B. *Osmiumsaures Quecksilber.* — Osmiumsaurer Kalk fällt die Quecksilberlösungen weifs. Tennant.

C. *Einfach-Chlorosmium-Quecksilber.* — Beim Hinstellen der in wässriger Salzsäure gelösten Osmiumsäure mit Quecksilber hört endlich die weitere Reduction auf, und die bräunliche Flüssigkeit lässt beim Verdunsten ein durchsichtiges, glänzendes, purpurrothes amorphes Salz von metallischem Geschmack. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Eisen oder Zink blofs Quecksilber, während Einfach-Chlorosmium-Eisen oder Einfach-Chlorosmium-Zink gelöst bleibt. Berzelius.

[D. *Osmiamsaures Quecksilberoxydul.* — Hellgelber, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag; verpufft nicht beim Erhitzen. Fritzsche u. Struve.

E. *Osmiamsaures Quecksilberoxyd.* — Säulenförmige, leicht zersetzbare Krystalle. FRITZSCHE u. STRUVE.

Osmium und Silber.

Osmiamsaures Silberoxyd. — 1. Man löst Osmiamsäure in einer ammoniakalischen Lösung eines Silbersalzes und übersättigt mit Salpetersäure. — 2. Man setzt ein Silbersalz zu einer ammoniakalischen Lösung von Osmiumsäure. — 3. Man setzt eine Silberlösung zu einem löslichen osmiamsauren Salze. — Citronengelbes Krystallpulver, in Wasser und kalter Salpetersäure wenig löslich; leichter löslich in Ammoniak, mit welchem es sich verbinden kann. Im Dunkeln kann es im Vacuum über Vitriolöl getrocknet werden, ohne sich zu schwärzen; zuletzt zersetzt es sich aber und entwickelt Osmiumsäure. Bei 80° zersetzt es sich plötzlich und mit starker Verpuffung. Eine heftige Verpuffung tritt auch ein, wenn Hydrothion über das trockne Salz geleitet wird. — Von heifser Salpetersäure leicht zersetzt. Die Flüssigkeit wird zuerst braun, dann allmälig farblos, und entwickelt Osmiumsäure. FRITZSCHE u. STRUVE.

Berechnung nach FRITZSCHE u. STRUVE.			Berechnung nach GERHARDT.			FRITZSCHE u. STRUVE.
AgO	116	32,15	AgO	116	31,52	32,09
2Os	198	55,10	2Os	198	53,82	55,01
N	14	3,88	N	14	3,81	
4O	32	8,87	5O	40	10,85	
AgO,Os^2NO^4	360	100,00	AgO,Os^2NO^5	368	100,00	W.T

Osmium und Gold.

Osmium-Gold. — Sehr dehnbare Legirung, die sich gegen die Salpetersalzsäure wie das Osmiumkupfer verhält. TENNANT.

Osmium und Iridium.

A. *Osmium-Iridium.* — Findet sich natürlich (III, 697). — Nach BERZELIUS theils IrOs, theils $IrOs^3$, theils $IrOs^4$. — Aber welches auch das Mischungsverhältniss, das spec. Gewicht und das Verhältniss in der Weingeistflamme sein möge, so bleibt die Krystallform dieselbe, nämlich *Fig.* 135 u. 137. Die Säulen sehr verkürzt. r : p = 118°; r : s = 152°. Spaltbar nach p; Demnach müssen Iridium und Osmium isomorph sein. G. ROSE (*Pogg.* 29, 452; 54, 537). Schon BOURNON gab diese Form an.

Das Osmiumiridium ist äufserst hart und spröde, von 16,4 bis 21,1 spec. Gew., von der Farbe des Platins und meistens lebhaft glänzend. An der Luft erhitzt, entwickelt es um so leichter Osmiumsäure, je osmiumreicher es ist, und wird in diesem Falle matt. Es liefert bei längerem Glühen mit Salpeter oder mit Kalihydrat und Salpeter, unter [833] Verflüchtigung eines Theils der Osmiumsäure osmiumsaures und Iridsesquioxydul-Kali. Nach FISCHER (*Pogg.* 18, 258) wird es durch salpetersauren Kalk viel leichter, schon bei schwachem Glühen zersetzt. Salpetersalzsäure wirkt kaum auf das Osmiumiridium. — Um aus einer Probe das Osmium auszutreiben und den Iridgehalt zu bestimmen, lässt man zu dem im Tiegel glühenden Erze von Zeit zu Zeit mittelst eines Platindrahts mit Oehr einen Tropfen Terpenthinöl laufen, worauf man jedesmal zudeckt, dann wieder einige Zeit öffnet. Das Oel reducirt unter Feuerentwicklung die oxydirten Metalle, und beim Oeffnen verbrennt und oxydirt sich die Kohle nebst dem Osmium, welches bei öfterer Wiederholung des Verfahrens völlig entweicht. Doch geht dieses nur bei $IrOs^3$ oder $IrOs^4$, nicht bei IrO. BERZELIUS.

[FRITZSCHE u. STRUVE zersetzen Osmiumiridium, indem sie 3 Th. des Minerals (ohne es vorher zu pulvern) in eine Mischung von 1 Th. Kalihydrat und 1 Th. chlorsaurem Kali tragen, die in einem geräumigen eisernen Tiegel über der Spirituslampe geschmolzen ist. Die Einwirkung beginnt, sobald das chlorsaure Kali Sauerstoff entwickelt, die Mischung wird braun und schäumt so heftig, dass die Hitze gemäfsigt werden muss. Die geschmolzene Masse wird sehr zähe, gibt grofse Blasen von Sauerstoff, und das Osmiumiridium, das anfangs auf dem Boden lag, vertheilt sich durch die ganze dickflüssige Masse, wodurch die Zersetzung sehr beschleunigt wird. Von diesem Zeitpunct an geht die Operation fort, ohne weiter von Aufsen erhitzt zu werden; die Masse wird endlich schwarz und fest. Bisher hatten sich noch keine Dämpfe von Osmiumsäure entwickelt, wenn aber die Masse fest geworden ist, so beginnt sie bei fernerem Erhitzen eine Entwicklung derselben. — Wird die erkaltete Masse mit Wasser behandelt, so entsteht eine pomeranzengelbe Lösung, welche Osmium und Ruthenium enthält und ein schwarzblauer Niederschlag, welcher Iridium enthält und leicht von dem unzersetzten Osmiumiridium zu trennen ist. — Dieses ist die beste Methode, Osmium und Iridium zu trennen, weil man dabei gar nicht durch Dämpfe von Osmiumsäure belästigt wird; der einzige Uebelstand ist hierbei, dass die Tiegel immer angegriffen werden, indem Platintiegel durch das Aetzkali angegriffen werden und bei dem Gebrauch von Silbertiegeln Chlorsilber entsteht und sich einmengt; am besten würden Goldtiegel sein, wenn sie nicht zu kostbar wären; am zweckmäfsigsten ist es daher, eiserne Tiegel zu gebrauchen, doch wird die Masse dadurch mehr oder weniger mit Eisenoxyd verunreinigt. (*J. pr. Chem.* 37, 483). ROSE (*Ausf. Handb.* 2, 241). W.]

Die von G. ROSE untersuchten Krystalle waren folgende:

a. Von Newiansk. Von 19,386 spec. Gew. und der Härte des Quarzes; zinnweifs; verändert sich nicht auf der Kohle vor dem Löthrohr, und riecht nicht nach Osmium; gibt beim Schmelzen mit Salpeter schwachen Geruch nach Osmium; löst sich nicht in schmelzendem Phosphorsalz und in Salpetersalzsäure.

b. Von Nischne Tagil. Von 21,118 spec. Gew. und der Härte des Quarzes; bleigrau; verliert auf der Kohle vor dem Löthrohr seinen Glanz, schwärzt sich etwas und verbreitet durchdringenden Osmiumgeruch; mit der Platinzange in die Weingeistflamme gehalten, macht es dieselbe lebhaft leuchtend mit gelbrother Färbung.

BERZELIUS (*Pogg.* 32, 232) unterscheidet folgende Arten von Osmiumiridium:

a. *Brasilisches.* Kleine unregelmäfsige Körner, gleichsam angefressen, bisweilen platt, glatt, weifs und glänzend, von 16,445 spec. Gewicht (19,5, WOLLASTON).

b. *Sibirisches.* Macht oft die Hauptmasse des Platinerzes aus, besonders des von Katharinenburg, Slatoust und Kischtin. — α. Dem brasilischen ähnlich, von 18,645 bis 19,25 spec. Gew. — β. Das gewöhnlichste: Ungefähr IrOs. Platte, glatte, glänzende Blättchen, glasritzend, einen Eindruck in die Stahlplatte hervorbringend, auf der sie zerschlagen werden, von 19,25 spec. Gew. — In einem Platinlöffel geglüht, bewirken sie nur ein augenblickliches Leuchten der Weingeistflamme (III, 843, unten). — γ. Krystallisirt, theils $IrOs^3$, theils $IrOs^4$, in einzelnen Körnern durch einander gemengt. Gibt beim Glühen im Platinlöffel sehr viel Osmiumsäure, und erhält dadurch ein verbranntes Ansehen und eine dunklere Farbe. Die Körner, welche $IrOs^4$ sind, zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft viel schneller, als die, welche $IrOs^3$ sind, wiewohl sie vorher in Ansehen und Farben keinen Unterschied zeigen. — Da die osmiumreicheren Krystalle nach G. ROSE 21,118 spec. Gew. haben, also das Osmiumiridium um so specifisch schwerer ist, je mehr das Osmium vorwaltet, so scheint dieses im dichten Zustande ein gröfseres spec. Gew. zu haben, als das Iridium. So weit BERZELIUS.

	Berzelius. Katharinenburg.			Thomson. Amerika.
	b, β.	γ. Krystallisirt.	γ. Krystallisirt.	
Pd	Spur			
R	3,15			
Ir	46,77	25,1	20	75,00
Os	49,34	. . .	. . .	25,10
Fe	0,74	. . .	. . .	2,77
	100,00			102,87

Manches Osmiumiridium hält etwas Gold. Wöhler.

Das Osmiumiridium lässt sich nach Tennant mit Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Silber und Gold zusammenschmelzen. — Hierbei findet keine eigentliche Verbindung statt, sondern die Körner des Osmiumiridiums [834] werden bloſs vom andern Metall eingehüllt, und bleiben beim Auflösen desselben in Säuren unverändert zurück. Berzelius. — Wöhler (*Ann. Pharm.* 39, 336) fand Osmiumiridium in verarbeitetem Golde. — 1 Th. Osmiumiridium gibt nach Faraday u. Stodart (*Ann. Chim. Phys.* 21, 73) mit 33,3 Eisen ein bläuliches Gemisch, welches, ohne allen Kohlengehalt, sich gleich dem Stahl etwas härten lässt, und welches viel langsamer rostet, als Stahl. — Mit Stahl scheint sich das Osmiumiridium nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen zu lassen.

B. *Eisenchromoxyd-Iridosmiumoxydul?* — *Irit.* — Findet sich im Gediegen-Platin des Urals, und füllt bei gröſseren Platinmassen oft die Zwischenräume zwischen den einzelnen Körnern aus. Bleibt beim Auflösen solchen Platins in Salpetersalzsäure, mit Titaneisen, Chromeisen und Hyacinthen gemengt, zurück, und läſst sich von diesen, vermöge seiner gröſsern Leichtigkeit durch Schlämmen scheiden. — Zarte, stark glänzende, schwarze graphitartige Schuppen von 6,056 spec. Gew. und vom Magnet anziehbar. — Wird völlig zersetzt beim Glühen seines Gemenges mit Chlorkalium in einem Strom von Chlorgas, wodurch ein dunkelbraunes, völlig mit rother Farbe in Wasser lösliches Pulver erhalten wird; die Lösung setzt bei der Verdünnung rothschwarze Oktaeder von Zweifach-Chlorosmiumkalium und Zweifach-Chloriridkalium ab, während Anderthalb-Chloreisen und Anderthalb-Chlorchrom gelöst bleibt. Beim Schmelzen mit Salpeter wird er unter Entwicklung von Osmiumsäure oxydirt. Er löst sich in keiner Säure. Hermann (*J. pr. Chem.* 23, 276).

Ungefähre Berechnung.			Hermann. a		Hermann. b
10 IrO	1070	60,66	60,60	Ir^2O^3	62,86
2 OsO	214	12,13	10,30		10,30
3 Fe^2O^3	240	13,60	13,89	FeO	12,50
3 Cr^2O^3	240	13,61	13,70		13,70
Mn^2O^3			Spur		Spur
	1764	100,00	98,49		99,36

Unter b ist Hermanns Analyse aufgeführt, so wie er sie gegeben hat; unter a ist das von ihm angenommene Iridsesquioxydul als Oxydul und das von ihm angenommene Eisenoxydul als Oxyd berechnet, um die Analyse der vorstehenden Berechnung anzupassen. Hiernach wäre die Formel $2(IrO; OsO), (Fe^2O^3; Cr^2O^3)$, oder genauer: $2IrO,Fe^2O^3 + 2(\frac{2}{3}IrO, \frac{1}{3}OsO),Cr^2O^3$. Ihrer Annahme steht der Magnetismus des Irids entgegen, wenn dieser nicht von beigemengtem Chromeisen abzuleiten ist. — Die von Hermann gegebene Formel ist: $OsO,3Ir^2O^3 + 4FeO,3Cr^2O^3$; die von Berzelius (*Jahresb.* 22, 191): $FeO,3Ir^2O^3 + FeO,OsO^2 + 3(FeO,Cr^2O^3)$.

Ende des dritten Bandes.

HANDBUCH

der

CHEMIE

von

Leopold Gmelin,
Geh. Rath und Professor in Heidelberg.

Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage,
mit aus dem Englischen des Dr. Watts übersetzten und eigenen Zusätzen bis auf die neueste Zeit ergänzt von
Dr. K. List in Göttingen.

Dritter Band.

5—8. Lieferung.

Subscriptionspreis jeder Lieferung 54 kr. oder 16 Ngr.

HEIDELBERG.
Universitäts-Buchhandlung von Karl Winter.
1853.

Nachricht

über die

Fortsetzung und Beendigung von L. Gmelins Handbuch der Chemie.

Es liegt uns die traurige Pflicht ob, die Herren Subscribenten auf L. Gmelins Handbuch der Chemie davon in Kenntniss zu setzen, dass der allwärts verehrte Verfasser nach längerer Krankheit durch den Tod ausser Stand gesetzt worden ist, dieses grossartige Erzeugniss eines unermüdlichen Fleisses und der umfassendsten wissenschaftlichen Kenntnisse — wie es sein lebhafter Wunsch war — noch selbst zu beendigen.

So schmerzlich aber diese Nachricht für alle seine Freunde, Schüler und Verehrer sein wird und so empfindlich dieser Verlust für die fernere Bearbeitung dieses Werkes ist, so können wir doch die beruhigende Versicherung beifügen:

dass die Beendigung desselben dadurch weder gestört, noch aufgehalten werden wird,

da nicht nur von dem Verfasser selbst die Vorarbeiten dazu bis zum Jahre 1851 sorgfältig fortgesetzt und bis zum Schlusse des Werkes vollständig vorhanden sind, sondern auch hinsichtlich der Beendigung desselben bereits eine seinem Werthe und wissenschaftlichen Character entsprechende Anordnung getroffen ist.

Dieser zufolge ist in Verbindung mit den Herren Professoren J. E. Schlossberger in Tübingen und H. Will in Giessen,

dem Herrn Dr. **K. List** in **Göttingen**

die Ergänzung und Bearbeitung der noch fehlenden Bände übertragen worden, welche sodann vor dem Abdrucke revidirt und durch eigene Zusätze vervollständigt von

Herrn Professor Dr. **Justus von Liebig** in München

ohne Verzug in Lieferungen herausgegeben werden sollen, deren wir in diesem Jahre noch einige zu versenden hoffen.

Heidelberg im April 1853.

Universitäts-Buchhandlung
von **Karl Winter.**

Frem